This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

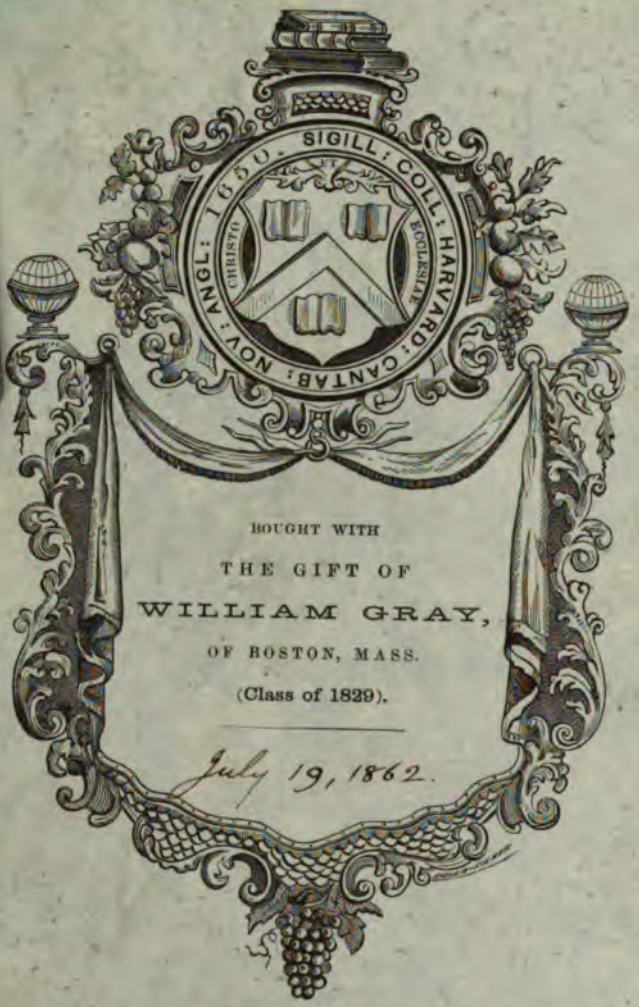
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

150

Chem 7108.56



BOUGHT WITH
THE GIFT OF
WILLIAM GRAY,
OF BOSTON, MASS.
(Class of 1829).

July 19, 1862.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

Digitized by Google

Paris. — Typographie de Firmin Didot frères, fils et Cie, rue Jacob, 56.

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE

PAR

M. G. BARRUEL

EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ANCIEN ESSAYEUR DE LA FABRICATION DES MONNAIES

TOME TROISIÈME

Consacré aux métaux proprement dits; à leurs oxydes, sulfures, sels;
modes d'extraction des métaux qui ne sont pas traités par les méthodes métallurgiques;
préparation des couleurs qu'ils peuvent produire;
dorure, argenture, etc... Galvanoplastie, photographie.

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE

RUE JACOB, 56

1857

Toute réserve de reproduction et de traduction de cet ouvrage dans
les pays étrangers est faite conformément à la loi

Digitized by Google

Chem 7108.56

1862, July 19.

Digitized by Google

CHIMIE TECHNIQUE

APPLIQUÉE

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

A LA PHARMACIE ET A L'AGRICULTURE.

MÉTAUX EN PARTICULIER.

MANGANÈSE, Mn = 27,6 ou 341,7.

Le manganèse a été découvert par Scheele, qui ne l'obtint pas à l'état métallique, mais reconnut seulement que la substance nommée *magnésie noire* était un corps particulier n'ayant rien de commun avec la magnésie; ce fut Gahn qui le premier obtint ce corps à l'état métallique.

Ce métal se rencontre en très-grande abondance dans la nature, toujours à l'état de combinaison, principalement avec l'oxygène. Il est d'un blanc un peu grisâtre; son éclat est assez vif quand il a été fondu sous du borax; sa texture est cristalline; il ressemble beaucoup à la fonte de fer; il est très-dur, mais moins que la fonte, car on peut le limer; il est très-cassant et peut être réduit en poudre. Sa densité est 7,05, selon M. Berthier; Berzélius l'a trouvée égale à 8,013. C'est un des métaux les plus difficiles à fondre.

Le manganèse possède une affinité très-grande pour l'oxygène, et l'on ne peut le conserver que sous l'huile de naphte ou dans des tubes fermés à la lampe : il décompose l'eau à la température ordinaire. Si on le touche avec les doigts humides, il répand une odeur très-désagréable. Cette affinité si énergique et quelques-uns de ses caractères chimiques le font classer dans la même section que le magnésium, mais il a d'ailleurs tant d'analogie avec le fer, qu'il accompagne presque toujours et réciproquement, qu'on l'étudie presque nécessairement à côté de ce dernier métal; il sert, pour ainsi dire, de passage des métaux alcalins et terreux aux métaux proprement dits. Il passe pour magnétique; cependant, comme on ne l'a que bien

Digitized by Google

difficilement pur, beaucoup de chimistes pensent qu'il ne doit cette propriété qu'au fer qu'il peut contenir.

Pour préparer le manganèse métallique, on décompose par la chaleur le carbonate de protoxyde de manganèse dans un creuset dont on lute le couvercle excepté en un point. On mêle ensuite l'oxyde obtenu avec $\frac{1}{10}$ de son poids de noir de fumée calciné, et autant de borax vitrifié et en poudre; on le met en pâte solide au moyen d'un peu d'huile : on en fait alors un cylindre que l'on introduit dans un creuset brasqué; on le recouvre de noir de fumée calciné, on lute le couvercle, et l'on chauffe à la forge, dont on élève la température aussi fortement que possible, parce que l'oxyde ne peut être réduit complétement qu'au rouge-blanc; on maintient cette température pendant une heure au moins, après avoir chauffé graduellement pour décomposer l'huile. On reconnaît facilement que cette décomposition est achevée, à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ni de flamme du creuset. Quand ce dernier est refroidi, on trouve dans la brasque le culot métallique, qui n'est pas du manganèse pur, mais un carbure de manganèse, analogue à la fonte, contenant 4 ou 5 pour 100 de carbone. Lorsqu'on veut avoir le manganèse à l'état de pureté parfaite, on réduit ce culot en poudre, on le mêle avec le quart de son poids de protoxyde de manganèse obtenu du carbonate, et l'on chauffe le mélange dans un creuset dont le couvercle est luté en élevant autant que possible la température de la forge.

On nomme *brasque* un revêtement qui contient en général du charbon en poudre, et dont on garnit la sole des fourneaux à réverbère usités dans la métallurgie; dans les laboratoires, la brasque du creuset est exclusivement composée de charbon en poudre que l'on humecte avec un peu d'eau, et que l'on triture dans un mortier pour que la pâte, presque sèche, soit homogène; elle doit être assez humide pour que, comprimée dans la main, elle se prenne en masse assez adhérente, et pas assez pour qu'elle s'y attache.

Dans quelques traités on recommande d'ajouter une certaine proportion d'argile à la poudre de charbon, afin de donner plus de solidité à la brasque; ce moyen présente des inconvénients, parce que d'abord l'argile contient du fer qui vient s'ajouter au culot; ensuite parce que, si l'on doit peser et le culot et la scorie, le poids de celle-ci se trouve augmenté de la portion d'argile qui s'est combinée avec elle.

Pour brasquer un creuset, on introduit au fond un peu de cette

Digitized by Google

pâte, que l'on comprime fortement ; il faut que son épaisseur soit d'environ 5 millimètres ; on pose alors sur ce fond un mandrin légèrement conique, qui peut être en buis poli (*fig.* 283), on le frotte avec un peu d'huile, et l'on essuie avant de le poser : nous préférons ceux qui sont faits au moyen d'un col de ballon de verre que l'on ferme à la lampe, et dont on arrondit parfaitement la fermeture en soufflant. Le mandrin A doit être maintenu verticalement ; on gratte légèrement la portion de brasque que l'on a tassée au fond, et l'on en introduit une nouvelle quantité autour du mandrin pour la comprimer fortement ; avant d'en introduire une nouvelle quantité, on gratte encore la surface pour que l'adhésion s'opère bien.

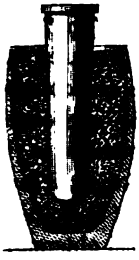


Fig. 216.

Il faut comprimer très-fortement, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la partie supérieure du creuset ; on unit parfaitement la surface, tout en comprimant, puis on lisse en frottant avec le doigt mouillé. Pour retirer le mandrin, il faut aller lentement et en tournant ; on a ainsi un véritable creuset de charbon, qui agit comme réductif dans un creuset de terre. On doit laisser sécher lentement la brasque. On peut cependant s'en servir immédiatement en le desséchant un peu au moyen de poudre de charbon bien séché ; on en remplit la cavité de la brasque, dont l'humidité est ainsi en partie absorbée ; en renversant ensuite le creuset, la poudre tombe sans que la brasque se détache, si elle a été bien faite. Les creusets brasqués servent pour obtenir tous les métaux dont les oxydes ne sont réductibles et fusibles qu'à une haute température, sans être volatils.

COMBINAISONS DU MANGANÈSE AVEC L'OXYGÈNE.

Le manganèse forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons, dont deux sont des acides.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE, $MnO = 35,6$ ou $441,7$.

Cet oxyde absorbe facilement l'oxygène de l'air ; anhydre, il est verdâtre : à l'état d'hydrate, il est blanc, et absorbe l'oxygène beaucoup plus rapidement ; il se change alors, à froid, en sesquioxyde brun, Mn^2O^3 ; si l'on chauffe l'oxyde anhydre, il absorbe aussi l'oxygène, et prend une couleur rouge en devenant l'oxyde salin de

Digitized by Google

la formule Mn^3O^4, qui est le plus stable des oxydes à l'état de liberté.

Le protoxyde de manganèse est le seul qui forme des sels stables; il se dissout facilement dans les acides. On ne le trouve pas libre. Pour l'obtenir, on décompose le carbonate au moyen de la chaleur d'une lampe à alcool par un courant de gaz hydrogène sec (*fig.* 264).

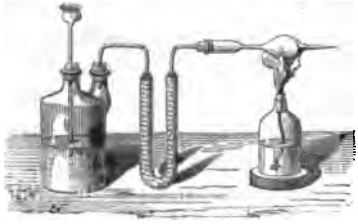


Fig. 264.

On peut aussi le préparer en chauffant un oxyde quelconque de manganèse ou le carbonate dans un creuset brasqué à la température de la forge; il faut comprimer fortement la matière dans la brasque; ainsi obtenu, le protoxyde a plus de cohésion et ne s'altère pas sensiblement à froid au contact de l'air. Le protoxyde de manganèse est composé de :

Manganèse.	77,53
Oxygène.	22,47
	100,00

OXYDE ROUGE DE MANGANÈSE, Mn^3O^4 = 114,8 ou 1425,1.

On trouve cet oxyde dans la nature, on le nomme *hausmanite*, il est brun-rouge; on peut le considérer comme une combinaison de 1 équivalent de protoxyde et de 1 de sesquioxyde. $MnO + Mn^2O^3 = Mn^3O^4$. Berzélius le nomme *manganoso-manganique;* on peut aussi le supposer formé de 2 équivalents de protoxyde et de 1 bioxyde $2\,MnO + MnO^2 = Mn^3O^4$.

Cet oxyde est le plus stable de tous, car on peut l'obtenir en décomposant tous ceux qui sont plus oxygénés, ou le protoxyde hydraté par la chaleur; les premiers en dégageant de l'oxygène, le dernier en dégageant l'hydrogène de l'eau qui se décompose. Pour cette dernière décomposition, il faut la température de la forge; les équations suivantes représentent les réactions :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$
$$3\,Mn^2O^3 = 2\,Mn^3O^4 + O$$
$$3\,MnO + HO = Mn^3,O^4 + H.$$

Cet oxyde, traité par l'acide sulfurique, donne un mélange de sulfates de proto et de sesquioxyde, sans dégagement d'oxygène, par l'acide chlorhydrique, 3 équivalents de protochlorure, 1 de chlore

Digitized by Google

et 4 d'eau ; c'est d'après cette dernière réaction que quelques chimistes ont pensé que l'on pouvait représenter ce composé par du proto et du bioxyde ; on verra plus loin que le sesquioxyde donne du chlore et du protochlorure. L'oxyde rouge est sans usage, il ne produit pas de sels ; il est composé de :

Manganèse.	72,13
Oxygène.	27,87
	100,00

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE, $Mn^2 O^3$, 79,2 ou 983,4.

On rencontre cet oxyde dans la nature, anhydre et hydraté, sous le nom de *braunite* quand il est anhydre, et *manganite* quand il est hydraté ; l'hydrate contient 1 équivalent d'eau. Il se présente quelquefois en beaux prismes qui l'ont fait souvent confondre avec le peroxyde ; mais ce dernier donne une poussière noire, et l'hydrate de sesquioxyde une poudre brun-rouge. Cet oxyde peut se combiner sans décomposition avec les acides ; il donne alors des dissolutions rouges, mais il faut opérer à froid ; avec l'acide chlorhydrique, il n'y a pas dégagement de chlore, mais, si l'on chauffe, il se dégage de l'oxygène avec les oxacides, et du chlore avec l'acide chlorhydrique, et ses dissolutions, à peine colorées, contiennent des sels de protoxyde ou du protochlorure. C'est cet oxyde qui colore le borax ou le phosphate de soude et d'ammoniaque en violet rougeâtre, quand on chauffe à la flamme oxydante du chalumeau ; à la flamme de réduction, la couleur disparaît.

Pour le préparer, on décompose le nitrate de protoxyde par la calcination à une température aussi basse que possible, l'oxyde reste sous forme d'une poudre d'un brun noirâtre. Il est composé de :

Manganèse.	69,75
Oxygène.	30,25
	100,00

BIOXYDE OU PEROXYDE DE MANGANÈSE, MnO^2 = 43,2 ou 541,7.

Le bioxyde de manganèse est la combinaison la plus importante de ce métal. On le trouve dans la nature ; il forme des filons souvent

Digitized by Google

très-puissants dans les terrains primitifs et en très-grande quantité, sous deux états : 1° anhydre, on le nomme *pyrolusite*, il est cristallisé, mamelonné, compacte ou terreux ; les cristaux sont souvent des prismes à huit pans, dérivant du prisme rhomboïdal ; ils sont souvent très-minces, groupés en faisceaux, gris de fer ; l'éclat est métallique, leur poussière est noire, la variété terreuse est noire, très-tachante ; 2° hydraté, sous forme de masses amorphes noires, dont l'éclat peu métallique est un peu gras ; il est souvent mêlé avec de l'oxyde rouge. On désigne souvent ce corps, dans le commerce seulement, par le nom de *manganèse*. Il est rarement pur, il est souvent accompagné de carbonate de chaux, de sulfate de baryte, de fluorure de calcium, d'oxyde de fer, de quartz, etc. ; il conduit l'électricité, ce qui est une anomalie assez remarquable que ne présentent que rarement les oxydes : aussi s'en sert-on pour construire des piles sèches : pour cela on colle sur l'un des côtés de feuilles de papier des feuilles d'argent, et sur l'autre, humecté d'une faible dissolution de gélatine, on saupoudre du peroxyde de manganèse en poudre fine ; on met ces feuilles les unes sur les autres en posant le côté manganèse de l'une sur le côté argent de l'autre ; puis, au moyen d'un emporte-pièce, on enlève des séries de rondelles dont on fait des colonnes très-comprimées que l'on recouvre d'une couche un peu épaisse d'une substance isolante comme du soufre, de la gomme laque, etc. La chaleur le décompose, et dégage le tiers de l'oxygène seulement ; il reste l'oxyde salin Mn^3O^4, si la chaleur est portée au rouge vif ; au rouge sombre, le quart seulement de l'oxygène est éliminé ; le résidu est le sesquioxyde Mn^2O^3. C'est cette propriété qui le fait employer pour la préparation de l'oxygène. Cet oxyde, comme tous les bioxydes, ne forme pas de sels ; quand on le traite par les oxacides, la moitié de son oxygène se dégage et laisse le protoxyde en combinaison avec l'acide employé : l'acide chlorhydrique produit de l'eau, du protochlorure et du chlore ; on a vu les formules de ces réactions à l'oxygène et au chlore. Si cependant avec les oxacides on opère à froid, on produit souvent un sel de sesquioxyde qui est rouge, sel peu stable qu'on ramène à l'état de sel de protoxyde par tous les corps désoxydants et par les matières organiques qui sont détruites ou, pour mieux dire, transformées en produits organiques différents.

On peut obtenir artificiellement cet oxyde par plusieurs réactions ; il est alors toujours hydraté, les proportions d'eau varient, il contient $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ ou 1 équivalent d'eau, selon le mode de préparation.

Cet oxyde a une grande importance ; il sert à la préparation du

Digitized by Google

chlore et des hypochlorites pour le blanchiment, dans les arts : pour les mêmes opérations, et pour préparer l'oxygène, etc., dans les laboratoires.

La valeur réelle de cet oxyde dépendant de la quantité de chlore qu'il peut dégager, cette quantité est proportionnelle à l'oxygène qu'il contient, et l'on ne doit le payer que d'après la proportion d'oxygène qu'il contient : on peut prendre deux méthodes pour cette détermination : 1° la perte d'oxygène, 2° la quantité de chlore produite; c'est cette dernière méthode qui est suivie habituellement.

Lorsqu'on veut titrer un oxyde de manganèse par la perte d'oxygène, il faut commencer par éliminer le carbonate de chaux au moyen d'acide nitrique très-étendu d'eau, ou mieux d'acide acétique, et aussi la quantité d'eau qui peut s'y trouver, enfin calciner au rouge blanc jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte de poids : si l'on ne dissolvait pas le carbonate de chaux avant de calciner, la chaleur le décomposerait en dégageant l'acide carbonique, puis la chaux se combinerait avec l'oxyde de manganèse, qui, au lieu de prendre de l'oxygène, en absorberait en produisant de l'acide manganique. Gay-Lussac a indiqué le dégagement d'oxygène par l'acide sulfurique concentré lorsque l'on chauffe : le protoxyde se dissoudrait sans rien dégager, chacun des autres oxydes dégagerait tout l'oxygène qui les constitue au delà de ce protoxyde. S'il y a de l'acide carbonique dégagé, on l'absorbe par une dissolution de potasse, puis on mesure le gaz et l'on fait les corrections qui ont été indiquées pour la température, la pression et l'humidité. (T. I, page 54.)

On peut aussi titrer les oxydes de manganèse, après avoir dissous le carbonate de chaux en le traitant par l'acide oxalique qui produit une quantité d'acide carbonique proportionnée à la quantité de bioxyde réel, lequel se change en protoxyde. Le poids de l'acide carbonique produit sert à calculer l'oxygène, soit en le faisant absorber par une dissolution de potasse pesée d'avance, soit par le carbonate de baryte produit dans une dissolution de cette base.

Gay-Lussac, pour titrer les oxydes de manganèse, a suivi la méthode de chlorométrie. La quantité du chlore étant, comme on l'a vu, proportionnelle à celle d'oxygène, Gay-Lussac a trouvé par l'expérience que $3^{gr},98$ de peroxyde de manganèse pur et anhydre dégageaient, au moyen d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique, 1 litre exactement de gaz chlore pur et sec à la température de 0°, à la pression de 76 centimètres. Pour faire l'essai d'un manganèse de commerce, on en prend donc $3^{g},98$, en poudre très-fine que l'on

Digitized by Google

introduit dans un petit ballon A (*fig.* 265); la pesée doit être faite sur un morceau de papier lisse, de dimensions telles qu'il puisse, étant roulé sans le recouvrir, pénétrer dans le col de ce ballon et occuper toute sa longueur; le papier doit avoir été frotté avec de l'oxyde de manganèse, du côté qui le supporte et légèrement brossé, pour éviter qu'une portion de celui que l'on pèse n'y adhère. On introduit, d'une autre part, dans un ballon B non tubulé et à long col, d'une capacité d'un demi-litre environ, une dissolution étendue de potasse; il faut environ 12 grammes de potasse à la chaux; le ballon doit être rempli jusqu'à la naissance du col; un tube C pénètre dans ce ballon et jusqu'au fond, l'autre extrémité, recourbée convenablement, est introduite dans un bouchon s'adaptant exactement au col du ballon A; lorsque l'oxyde de manganèse est introduit dans ce ballon, et la dissolution de potasse dans l'autre, on introduit dans ce dernier le tube C, on verse alors 30 grammes au plus d'acide chlorhydrique pur, ne contenant ni chlore ni acide sulfureux sur l'oxyde de manganèse, et l'on adapte vivement le bouchon du tube C au ballon A. Le chlore ne tarde pas à se dégager par l'extrémité de ce tube, dans la dissolution de potasse; on chauffe très-légèrement, et quand le gaz cesse de se dégager, on fait bouillir pour que la vapeur d'eau chasse dans la dissolution alcaline le chlore qui occupait la capacité libre du ballon A. Pendant l'opération, l'air de ce ballon se dégage en même temps que le chlore, et fait monter la dissolution alcaline dans le ballon; il faut de temps en temps agiter ce ballon pour faciliter la dissolution du chlore mêlé à l'air, après quoi, relevant le col du B ballon, on expulse l'air pour éviter qu'il ne fasse sortir du col une partie de la dissolution : cet air sort librement entre le tube et le trou du bouchon qui n'est disposé au col du ballon B que pour maintenir l'appareil, le trou percé dans ce bouchon étant d'un plus grand diamètre que le tube.

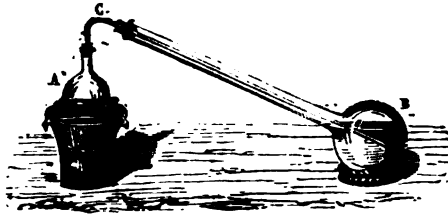


Fig. 265.

Quand l'ébullition a été maintenue assez longtemps pour que le tube C soit très-chaud, on retire le bouchon du ballon A pour éviter l'absorption; on agite le ballon B pour achever la dissolution de chlore, puis on le verse dans la carafe, de 1 litre, des essais chlorométriques; on rince à plusieurs reprises le ballon : l'eau qui sert à

Digitized by Google

cette opération est versée dans la carafe; on lave de même le tube; quand tout est réuni dans la carafe, on complète le litre et l'on procède à l'essai chlorométrique comme pour le chlorure de chaux. (T. II, p. 361.)

C'est ordinairement à cette opération que se borne le titrage d'un oxyde de manganèse; cependant, ainsi que le fait observer Gay-Lussac dans son instruction, on devrait déterminer aussi quelle est la quantité d'acide chlorhydrique utilisée pour produire le chlore, et celle qui est absorbée inutilement pour dissoudre l'oxyde de fer ou le carbonate de chaux qui accompagnent souvent ce minéral. Ainsi deux oxydes de manganèse donnant le même titre chlorométrique n'auront pas cependant la même valeur, si l'un contient une de ces substances, et l'autre du quartz ou du sulfate de baryte sur lesquels l'acide n'a pas d'action.

M. Levol a modifié ce mode d'essai: M. Will a proposé aussi un autre procédé, nous ne les décrirons pas, le procédé de Gay-Lussac étant le seul suivi dans l'industrie.

Le bioxyde de manganèse est composé de :

Manganèse.	63,36
Oxygène.	36,64
	100,00

ACIDE MANGANIQUE, MnO^3 = 51,6 ou 641,7.

On connaissait depuis longtemps un produit résultant de la fusion de l'oxyde de manganèse avec les alcalis au contact de l'air. On lui avait donné le nom de *caméléon minéral* en raison de la propriété qu'il a de changer de couleur selon que l'on y ajoute un acide ou un alcali, ou qu'on l'étend d'eau; on n'en connaissait pas la nature. Chevillot et Edwards firent voir en 1818 que ce corps était un véritable sel dont l'acide était un composé du manganèse; dans le cas où le sel était vert, l'acide était moins oxygéné que quand il était rouge; ainsi ces chimistes découvrirent les acides *manganique* et *permanganique*.

L'acide manganique, bien moins stable que l'acide permanganique, n'a pu être isolé. On ne le connaît donc qu'à l'état de combinaison avec les bases, alcalines ou alcalino-terreuses, formant des sels d'une couleur verte très-intense; cette couleur est assez caractéristique

Digitized by Google

pour que l'on s'en serve afin de reconnaître dans les minéraux la présence de ce métal par l'essai au chalumeau, en chauffant sur une lame de platine un mélange de carbonate de potasse ou de soude et du minéral : on chauffe à la flamme oxydante, sans quoi la réaction ne pourrait se produire ; lorsque la fusion a été maintenue quelque temps, le globule est d'un vert intense ; si l'on y met une goutte d'eau, la dissolution est d'un vert foncé ; si l'on mettait un excès du minerai et qu'il fût riche en manganèse, la masse serait colorée en pourpre par du permanganate.

Pour obtenir le manganate de potasse, on se sert de peroxyde de manganèse pur et réduit en poudre impalpable ; on l'humecte avec de la potasse dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible ; on en fait une pâte que l'on dessèche, et que l'on chauffe au rouge sombre, dans une capsule plate, au milieu de la moufle d'un fourneau de coupelle ou dans un tube de verre vert, dans lequel on fait passer un courant de gaz oxygène pur ; l'opération doit être conduite lentement : on arrête quand la masse est devenue d'un beau vert. En dissolvant la matière à froid et en la filtrant sur de l'asbeste, on peut faire cristalliser la dissolution en l'évaporant dans le vide sec : on obtient ainsi des cristaux d'un beau vert émeraude.

On doit filtrer sur de l'asbeste ou amiante, parce que les matières organiques, comme tous les corps désoxydants, décomposent immédiatement les acides du manganèse.

On peut obtenir aussi le manganate de potasse en chauffant le mélange à vase clos ; mais, dans ce cas, l'acide manganique se forme par la réduction d'une partie du bioxyde qui passe à l'état de sesquioxyde, de la manière suivante : $3\ MnO^2 + KO = KO, MnO^3 + Mn^2O^3$.

Lorsqu'on veut dissoudre les cristaux de manganate de potasse, il faut ajouter de la potasse, parce que, si l'on se sert d'eau pure, il y a décomposition de l'acide, qui se transforme en acide permanganique et en bioxyde hydraté, comme le montre l'équation suivante : $3\ KO, MnO^3 = KO, Mn^2O^7 + MnO^2HO + 2\ KO$, et la dissolution prend une couleur foncée d'un beau rouge. L'acide manganique est isomorphe avec l'acide sulfurique ; il est constitué de la même manière et composé de :

Manganèse.	53,6
Oxygène.	46,4
	100,0

Digitized by Google

ACIDE PERMANGANIQUE, Mn^2O^7 = 111,2 ou 1383,4.

L'acide per ou hypermanganique est plus stable ; on peut l'isoler, et, par une évaporation convenable, on l'obtient en masse cristalline, rayonnée, brun-rouge, d'un éclat assez vif ; sa dissolution est d'un rouge-pourpré magnifique. Cet acide, quoique plus stable que l'acide manganique, se décompose cependant facilement au contact des corps avides d'oxygène et même par l'action de la chaleur seule, dès + 30°, en oxygène qui se dégage et bioxyde hydraté : l'hydrogène, les hydrogènes carbonés, l'hydrogène phosphoré, le soufre, le phosphore, le carbone, l'iode, le décomposent en s'acidifiant ; les acides et oxydes qui peuvent se suroxyder, les corps organiques, le décomposent aussi. Lorsqu'on traite la dissolution de permanganate de potasse par un excès de potasse caustique que l'on ajoute peu à peu, la nuance change : la liqueur devient d'abord violette, puis d'un beau vert, l'acide perd une partie de son oxygène, et l'on obtient du manganate : $KO, Mn^2O^7 + KO = 2\,(KO, MnO^3.) + O$. Le manganate se change, au contraire, en permanganate par les acides, même par l'acide carbonique de l'air : $2\,(KO, MnO^3) + CO^2 + O = KO, Mn^2O^7 + KO, CO^2$.

On ne filtre pas la dissolution, que le papier décomposerait ; il faut se borner à la décanter. Il forme avec l'acide sulfurique une combinaison volatile à + 130°. Les acides hydriques le décomposent ; il produit des sels très-bien caractérisés, souvent solubles et cristallisables, et sont isomorphes avec les perchlorates : on peut même le combiner avec l'ammoniaque, mais il faut laisser un excès d'acide.

On prépare l'acide permanganique par plusieurs procédés ; on peut commencer par obtenir du permanganate de potasse, en mêlant parties égales de peroxyde de manganèse en poudre impalpable et de chlorate de potasse, dont on fait une pâte au moyen d'une dissolution extrêmement concentrée de 1 ½ fois autant de potasse caustique que d'oxyde de manganèse ; on dessèche cette pâte dans une capsule de porcelaine ; puis on la chauffe au rouge dans un creuset de terre. On recommande de n'élever la température qu'au rouge-sombre ; cependant, si l'on chauffe plus fortement, la masse fond, et par le refroidissement elle se prend en masse cristalline d'un rouge violacé ; si l'on décante la partie centrale non encore solidifiée, on trouve l'intérieur tapissé de cristaux nets et brillants : il faut prendre du peroxyde très-pur pour obtenir ce résultat.

Le permanganate de potasse n'est pas très-soluble à froid ; 100

Digitized by Google

parties d'eau en dissolvent seulement 6,25 à + 16°. Il est beaucoup plus soluble à chaud : on traite la dissolution bouillante de ce sel par du nitrate d'argent, et par le refroidissement on obtient des cristaux de permanganate d'argent au moyen duquel on peut préparer tous les autres, en le traitant par le chlorure du métal dont on veut obtenir le permanganate, il y a production de chlorure d'argent insoluble ; on sépare ce dernier par décantation ou en filtrant sur de l'asbeste.

Lorsque l'on veut isoler l'acide permanganique, on prépare au moyen du même procédé du permanganate de baryte que l'on décompose en ajoutant de l'acide sulfurique qui précipite la baryte ; la liqueur devient d'un beau rouge et contient l'acide pur, si l'on a saturé exactement la base ; la liqueur décantée doit être évaporée dans le vide sec, pour éviter sa décomposition. Il est composé de :

Manganèse.	49,64
Oxygène.	50,36
	100,00

L'acide manganique est sans usages, mais on se sert du permanganate de potasse, dont la dissolution est fortement colorée, pour le dosage du fer, par un procédé dû à M. Marguerite et dont nous parlerons en traitant de ce métal. Il sert aussi à colorer l'eau de javelle quand elle ne l'est pas naturellement.

CARACTÈRES DES COMBINAISONS DANS LESQUELLES LE MANGANÈSE FONCTIONNE COMME BASE.

Deux des oxydes du manganèse seulement sont basiques, et le métal forme avec les corps halogènes des combinaisons salines qui correspondent à ces deux oxydes.

COMBINAISON DU PROTOXYDE.

Les sels de protoxyde de manganèse, ou les composés qui y correspondent, forment des dissolutions généralement roses ou violacées ; il n'est pas certain que cette couleur leur soit propre ; car souvent le manganèse est accompagné de cobalt dont les sels ont cette couleur, plus intense ; et il est très-difficile de séparer ces métaux d'une manière absolue : cette couleur est due aussi souvent à la présence d'un peu de sel de sesquioxyde de manganèse.

La potasse et la soude les précipitent en blanc, au contact de l'air le précipité brunit, puis devient noir ; il est un peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Digitized by Google

L'ammoniaque donne un précipité semblable quand la dissolution est neutre; la moitié seulement de l'oxyde est précipité, l'autre moitié forme un sel double avec le sel ammoniacal produit; si la dissolution est acide, il n'y a pas de précipité; ils ressemblent par là aux sels de magnésie; mais la liqueur brunit à l'air et laisse déposer l'oxyde.

Les carbonates et les phosphates alcalins y produisent un précipité blanc, inaltérable à l'air.

Les sulfures alcalins produisent un précipité couleur de chair, insoluble dans un excès du réactif, et brunissant à l'air. L'acide sulfhydrique est sans action sur les dissolutions qui sont acides.

Le ferrocyanure jaune de potassium produit un précipité blanc rosé soluble dans les acides. Le ferrocyanure rouge ou *ferricyanure* donne un précipité brun insoluble dans les acides. L'acide oxalique et les oxalates produisent au bout de quelque temps un précipité blanc quand les dissolutions sont concentrées.

Au chalumeau ils colorent le borax en violet, lorsqu'on chauffe à la flamme extérieure; la couleur disparaît en chauffant à la flamme intérieure; avec le nitrate de potasse, on obtient du manganate de potasse qui colore l'eau en vert, la dissolution rougissant par un peu d'acide nitrique, et se décolorant par l'acide sulfureux ou un sulfite.

On peut reconnaître facilement la présence de ce métal dans une dissolution saline en la chauffant, comme l'indique M. Crum, avec un peu de bioxyde de plomb et d'acide nitrique, il se forme immédiatement de l'acide permanganique qui colore la dissolution en rouge.

La présence de quelques matières organiques empêche en partie quelques-unes de ces réactions.

SELS DE SESQUIOXYDE.

Ces sels sont colorés en rose foncé; ils laissent facilement dégager une partie de leur oxygène, et se changent en sels de protoxyde; par l'ébullition avec quelques substances organiques, comme le sucre, la transformation s'opère immédiatement.

Les alcalis et leurs carbonates y forment un précipité brun.

L'acide sulfhydrique produit un précipité qui rend la liqueur laiteuse; il est dû au soufre séparé par la décomposition simultanée du sesquioxyde et de l'acide, il y a formation d'eau : $Mn^2O^3,3SO^3 + HS = 2\,(MnO,SO^3) + SO^3 + HO + S$.

Digitized by Google

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité couleur chair.

Au chalumeau, ils donnent les mêmes résultats que ceux de protoxyde.

Les sels de manganèse sont sans usages en général : on se sert cependant du chlorure qui est obtenu en quantité considérable dans la fabrication des chlorures décolorants; il sert pour la teinture et pour préparer le chlorhydrate d'ammoniaque dans l'épuration du gaz de houille; il peut aussi servir à la désinfection des fosses d'aisance. On trouve dans la nature le sulfure, le carbonate, le tungstate double de manganèse et de fer qui constitue le wolfram.

Dans les laboratoires on prépare le sulfate, l'hyposulfate, et le carbonate.

PROTOCHLORURE DE MANGANÈSE, $Mn\,Cl = 63,1$ ou 784,8.

Le protochlorure de manganèse est extrêmement soluble dans l'eau; cristallisable, en lames rosées; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 46,2 pour 100 d'eau. L'alcool le dissout aussi; on peut obtenir de la dissolution concentrée à chaud, des cristaux qui contiennent 2 équivalents d'alcool, ces cristaux sont incolores; il s'obtient en préparant le chlore par le bioxyde et l'acide chlorhydrique; on le purifie par des cristallisations successives; il est composé de :

Manganèse.	43,74
Chlore.	56,26
	100,00

Il se combine avec le chlorhydrate d'ammoniaque, le sel double cristallise.

SESQUICHLORURE DE MANGANÈSE, $Mn^2Cl^3 = 161,7$ ou 2013,8.

On obtient ce sel en traitant le sesquioxyde par l'acide chlorhydrique à froid : la liqueur est brunâtre; si l'on chauffe sa dissolution, il se transforme en protochlorure en dégageant du chlore.

ACIDE PERCHLOROMANGANIQUE, $Mn^2Cl^7 = 303,7$ ou 3785,6.

Cette combinaison, nommée aussi perchlorure de manganèse, est l'analogue de l'acide permanganique : c'est un gaz vert brunâtre,

Digitized by Google

qui se condense en liquide verdâtre à — 15°. M. Dumas l'a obtenu en traitant par l'acide sulfurique un mélange de chlorure de sodium et de manganate de potasse.

MANGANÈSE SULFURÉ.

Cette combinaison se trouve dans la nature, quelquefois cristallisée en octaèdres ; la poussière de ce mineral devient incandescente quand on la chauffe ; son analyse a donné la composition suivante :

Manganèse.	55
Soufre.	39
Silice	6
	100

SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE, MnO, SO^3 = 75,6 ou 941,6.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; à + 15°, 100 parties d'eau en 50 du sel anhydre, il est plus soluble à chaud qu'à froid ; on obtient, d'une dissolution saturée bouillante, des cristaux qui sont colorés en rose et contiennent des proportions d'eau de cristallisation qui varient selon la température à laquelle ils se sont formés : entre 0° et + 6°, ils contiennent 7 équivalents d'eau, dont 1 se dégage à + 12° : le sel s'effleurit ; à + 18° les cristaux qui se forment contiennent 4 équivalents d'eau ; au moyen de l'alcool à + 10° on enlève 2 équivalents d'eau aux cristaux qui en contiennent 7, et à + 20° ils est perdent 3 autres équivalents.

Le sulfate de manganèse se combine avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque, ainsi qu'avec le sulfate d'alumine, et donne ainsi une sorte d'alun que l'on trouve dans la nature en assez grande quantité près d'Algoa-Bay en Afrique ; il est en masse cristalline fibreuse incolore.

On obtient le sulfate de manganèse en chauffant légèrement un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique ; le bioxyde doit être préalablement purifié en le traitant par l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Lorsque la matière est devenue presque sèche, si l'on porte la chaleur au rouge sombre dans un creuset, l'excès d'acide sulfurique se décompose et suroxyde le fer qui accompagne toujours le manganèse ; en reprenant ensuite par l'eau, le sulfate de manganèse peut en être tout à fait séparé.

Digitized by Google

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE, $Mn^2O^3, 3\ SO^3$ = 199,2 ou 2523,4.

Le sulfate de sesquioxyde est très-soluble; on peut difficilement le faire cristalliser; sa dissolution est rouge; il est réduit à l'état de sulfate de protoxyde par la chaleur et les corps avides d'oxygène, comme l'acide sulfureux; ce sel, constitué comme le sulfate d'alumine, se combine comme lui avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque, et produit des aluns qui ont la même forme et contiennent aussi 24 équivalents d'eau. On peut se servir de ce sel pour reconnaître les sels dont l'un des éléments n'est pas au maximum d'oxydation.

HYPOSULFATE DE MANGANÈSE, MnO, S^2O^5 = 107,6, ou 1341,7.

Ce sel déliquescent est très-soluble; on l'obtient par l'action de l'acide sulfureux sur le bioxyde en poudre impalpable, mis en suspension dans l'eau; nous avons indiqué cette réaction en parlant de l'acide hyposulfurique.

CARBONATE DE MANGANÈSE, MnO, CO^2=57,5 ou 716,7.

On rencontre ce sel dans la nature, toujours mélangé avec des quantités variables de carbonates de chaux et de fer; il est blanc rosé : ce sel, insoluble, s'obtient sur double décomposition; il sert non-seulement à obtenir le métal, mais aussi les divers sels de manganèse que l'on veut avoir purs.

SILICATES DE MANGANÈSE.

On trouve dans la nature un silicate de protoxyde contenant 3 équivalents d'eau, 3 de protoxyde de manganèse et 1 d'acide silicique; il est soluble dans les acides. Sa formule est : $3\ MnO + 3\ HO + SiO^3$; il est noir. On rencontre aussi un sesquisilicate de la formule $3\ MnO + 2\ SiO^3$, de couleur rose vif, quelquefois cristallisé; celui-ci n'est pas attaquable par les acides. L'oxyde de manganèse fait aussi partie essentielle de quelques silicates multiples, comme l'épidote, quelques variétés de grenat, et le carpholithe.

Digitized by Google

PHOSPHATE DE MANGANÈSE.

On trouve dans la nature diverses combinaisons d'oxyde de manganèse avec l'acide phosphorique, toutes contiennent du fer : les unes sont anhydres, les autres hydratées. On les désigne par les noms de *triplite, hureaulite* et *héterausite*.

Les autres sels formés par le manganèse sont peu importants, et quelques-uns doivent être étudiés plus loin.

FER, Fe = 28 ou 350.

Le fer est le plus important de tous les métaux, tant sous le rapport des usages multipliés, pour lesquels il est supérieur à tous les autres, que par l'abondance de ses combinaisons dans la nature, et des sels nombreux qu'il produit artificiellement et qui sont employés en grande quantité dans les arts. C'est, en effet, le métal dont les combinaisons se trouvent en masses les plus considérables, et sont en même temps les plus fréquentes : il n'est, pour ainsi dire, pas de produits naturels qui n'en contiennent plus ou moins; on le retrouve dans les végétaux et les animaux, il est une partie essentielle de leur sang.

Le fer du commerce n'est jamais chimiquement pur; tel qu'on l'obtient dans les arts, il contient toujours une petite quantité de carbone, de silicium, de soufre, de phosphore et de manganèse, quelquefois du cuivre. L'industrie l'emploie sous trois états : 1° le fer doux, qui est relativement pur ; 2° l'acier, qui est une combinaison de fer, de carbone et de silicium ; 3° la fonte, qui est une combinaison semblable, mais contenant beaucoup plus de carbone et de silicium.

Le fer ne se trouve qu'accidentellement à l'état natif ; les masses que l'on rencontre à la surface de la terre paraissent être des pierres météoriques ou aérolithes ; on trouve cependant dans l'Oural, avec le minerai de platine, du fer métallique, et aux États-Unis, dans un schiste chloriteux, un filon de fer natif mêlé de graphite.

C'est presque toujours à l'état d'oxyde ou de sulfure qu'il se trouve en grandes masses.

Le fer ne présente pas toujours la même texture dans le commerce ; elle dépend et de sa pureté, et de la manière dont il a été travaillé. Lorsqu'il est en barres qui ont été étirées, la texture est sou-

Digitized by Google

vent fibreuse; mais, si ces barres ont été forgées dans tous les sens également, elle est grenue : la cassure présente alors un grain brillant, dont la grosseur varie. En général, dans les grosses pièces, le grain est beaucoup plus gros et même lamelleux. Le fer fibreux est ordinairement plus tenace, parce qu'il est de meilleure qualité; mais, comme la manière de le travailler contribue beaucoup à lui faire acquérir cette apparence, les ouvriers habiles savent la donner à des fers même inférieurs. Cette ténacité tient à ce que la masse n'est pas composée de cristaux accolés n'ayant pas de liaison entre eux, mais seulement de l'adhérence.

Les fers les plus fibreux perdent cette texture lorsqu'ils sont exposés à des vibrations fréquentes; ils deviennent grenus, lamelleux, et perdent leur ténacité. Les essieux de voitures, de wagons, les barres de fer des ponts suspendus, sont surtout exposés à cette transformation, et ces fers cassent alors facilement. Le fer est le plus tenace des métaux; l'expérience a montré qu'un fil de fer de 2 millimètres de diamètre ne cédait qu'à une charge de 250 kilogrammes. Il ne faut pas cependant, dans la pratique, prendre ce nombre comme absolu; il est probable que, pour cette expérience, le fil était d'un fer d'excellente qualité, et qu'il ne représente pas à beaucoup près la moyenne de la ténacité des fers du commerce. Pour les constructions, surtout celles des ponts, on ne doit compter que sur une résistance moitié plus faible.

Les expériences faites par M. Tredgold lui ont montré qu'un fil de fer de 1 millimètre carré de section est augmenté de 714 millionièmes de sa longueur primitive, par un poids de 12 kilogrammes 480 grammes. Au-dessous de cette charge, sa longueur ne varie pas sensiblement, l'allongement est proportionné aux poids dont on le charge.

La densité du fer est de 7,7 à 7,9; il ne fond qu'à une température extrêmement élevée, qui a été trouvée de 1500° au thermomètre à air par M. Pouillet; au-dessous de cette température il se ramollit et peut être forgé facilement; lorsque sa température approche de la fusion, ce que l'on nomme *blanc soudant*, ou *chaude suante*, on peut le souder à lui-même sans l'intervention d'aucun autre métal : cette opération se nomme *braser*. Cette soudure est aussi solide que les autres parties du fer, et résiste beaucoup mieux que la soudure faite au cuivre; on emploie cependant souvent cette dernière de préférence pour de petits objets.

Le fer est le métal le plus magnétique; quand il est très-doux,

Digitized by Google

c'est-à-dire très-malléable, propriété qui dépend de son degré de pureté, il devient instantanément un aimant par le contact d'un aimant réel ou sous l'influence d'un courant électrique; mais, s'il cesse d'être sous ces influences, il redevient à l'état naturel. Cette propriété est utilisée pour quelques applications physiques, et principalement pour les télégraphes électriques.

Le fer, lorsqu'il est aigre, et surtout l'acier, sont plus difficilement aimantés, mais ils conservent indéfiniment cette propriété quand une fois elle leur a été communiquée.

Le fer n'est pas volatil aux températures les plus élevées des fourneaux; mais, soumis au courant d'une pile énergique, il se volatilise tout d'un coup comme par l'action de la foudre.

Le fer à l'état de pureté ne peut être obtenu que par des préparations de laboratoires, en réduisant de l'oxyde fer très-pur au moyen du gaz hydrogène sec et pur, à la chaleur de la lampe à esprit-de-vin; dans tube AB, effilé à son extrémité postérieure B (*fig.* 266), il se produit de l'eau qui s'échappe en vapeur. On continue de chauffer tant que la réaction a lieu; dès qu'elle cesse on retire la lampe, et on laisse continuer le courant du gaz jusqu'à ce que le tube soit refroidi; on retire le tube AB, on ferme en A au moyen d'un bouchon préparé d'avance, on ferme alors le bout effilé au moyen du chalumeau, puis on étire en C pour le fermer à la lampe afin de le conserver à l'abri du contact de l'air; lorsqu'il est ainsi préparé, il est pyrophorique : cette propriété est due à l'hydrogène interposé entre ses molécules; si l'on veut l'en enlever il faut remplacer le courant d'hydrogène par un autre d'acide carbonique sec, quand il est entièrement refroidi. Dans les pharmacies on opère cette réduction dans un appareil particulier.

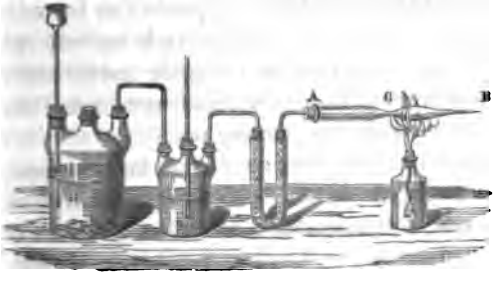


Fig. 266.

Le colchotar réduit en poudre est mis en digestion dans de l'eau alcaline pendant quelque temps, pour enlever les traces d'acide sulfurique qui peuvent y rester; puis on lave à l'eau bouillante, et l'on sépare l'oxyde le plus fin par lévigation; on le reçoit sur un filtre, et on le dessèche complétement. On l'introduit alors dans une cornue

Digitized by Google

tubulée en grès (*fig.* 267), placée dans un fourneau et posée sur un fromage comme un creuset; un tube de verre A pénètre par la tubulure jusqu'au fond de la cornue; il sert à y faire pénétrer un courant de gaz hydrogène pur et sec. Lorsque le feu est bien allumé, on ferme la porte du cendrier, et l'on recouvre le fourneau d'une plaque de tôle B percée au centre d'une ouverture circulaire par laquelle passe la tubulure de la cornue. Ces précautions sont nécessaires, parce qu'il faut opérer la réduction au rouge naissant : au col de la cornue est adapté un bouchon percé et traversé par un bout de tube, pour laisser dégager la vapeur d'eau résultant de la réaction. Quand la réduction est achevée, on laisse refroidir en continuant le courant de gaz hydrogène, puis on enlève les bouchons qui portent les tubes, pour les remplacer par des bouchons non percés.

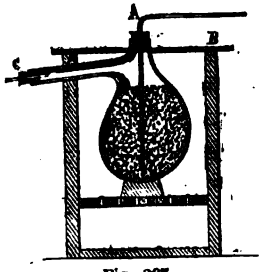


Fig. 267.

Le fer a une grande affinité pour l'oxygène; exposé à l'air humide, il se recouvre promptement d'une couche de peroxyde hydraté qui constitue la rouille; cependant, dans l'air ou l'oxygène parfaitement sec, il se conserve sans altération. Il s'oxyde rapidement dans l'eau aérée, mais dans l'eau privée d'air il ne s'altère pas.

Il décompose l'eau à la température rouge, et à la même température l'hydrogène réduit l'oxyde de fer. Ces deux actions inverses, dans les mêmes conditions de température, sont dues à l'excès de vapeur d'eau dans le premier cas, et d'hydrogène dans le second : c'est une action de masse.

Le fer porté au rouge s'oxyde rapidement, et dans l'oxygène il brûle avec une grande vivacité.

Il se combine facilement avec le chlore, le brome et l'iode, même à froid; avec le soufre, à la température du rouge blanc, la combinaison s'opère instantanément. Le fer divisé, mêlé avec de la fleur de soufre et de l'eau, produit de même du sulfure de fer : c'est ce que l'on nomme le volcan de Lémeri. Le carbone, le bore, le silicium, le phosphore, l'arsenic, se combinent de même avec le fer à la chaleur rouge.

Lorsqu'on plonge du fer bien décapé dans de l'acide nitrique monohydraté, il n'y a pas de réaction sensible; la surface brunit un peu; dans cet état, les acides, même étendus d'eau, sont sans action sur lui. Braconnot, qui a découvert cette propriété, donnait

Digitized by Google

au fer ainsi traité le nom de fer préparé. Si l'on gratte sa surface avec un corps dur, la réaction s'opère, et de même si on le met en contact avec un autre métal comme le cuivre.

On peut obtenir du fer presque chimiquement pur avec les cordes de piano les plus fines, qui sont faites avec le fer le plus pur du commerce; on en fait un faisceau de 2 centimètres de long, que l'on place dans un tube de porcelaine, et quand il est porté au rouge, on y fait passer de la vapeur d'eau qui se décompose en oxydant le fer et dégageant de l'hydrogène : on ne continue que le temps nécessaire pour oxyder la surface; on introduit alors le faisceau dans un petit creuset très-réfractaire, avec un peu de verre pilé que l'on place dans un autre plus grand dont on lute exactement le couvercle, et l'on chauffe alors à la forge, ou au fourneau à vent. L'oxyde de fer se réduit en partie en cédant son oxygène aux corps étrangers, carbone, silicium, soufre, phosphore, manganèse, qui peuvent s'y trouver, et qui fondent, ainsi que l'excès d'oxyde de fer, avec la petite quantité de verre que l'on a ajouté : le fer pur fond en un culot très-malléable, à chaud surtout; sa texture est lamelleuse; il est beaucoup plus blanc que le fer du commerce.

On obtient aussi du fer pur en décomposant le chlorure de fer pur au moyen d'un courant de gaz hydrogène sec et pur; le chlorure est chauffé au rouge sombre dans un tube de verre vert ou de porcelaine; il est alors sous forme d'une feuille mince; enfin, par les procédés hydroélectriques, on dépose du fer pur sur le cuivre ou tout autre métal, comme on dépose l'or, l'argent, etc. Le fer déposé ainsi est complétement passif; nous en avons conservé, pendant plusieurs années, dans une armoire dans laquelle il y avait constamment des vapeurs acides, et cependant il ne présentait pas la plus faible trace d'oxydation.

Le fer métallique est employé en médecine pour le traitement de certaines affections, principalement de la chlorose. Comme il faut qu'il soit très-divisé, on se sert soit du fer réduit par l'hydrogène, soit de fer ordinaire porphyrisé, que l'on met en tablettes ou en pilules.

TABLETTES MARTIALES OU CHALYBÉES.

Fer porphyrisé.	17
Cannelle en poudre. . . .	2
Sucre	180

Digitized by Google

Gomme adragante	1
Eau de cannelle.	8

On en fait des tablettes de 6 décigrammes.

PILULES.

Fer porphyrisé.	8
Aloès succottrin.	1
Cannelle en poudre.	1

Sirop d'armoise en quantité suffisante pour en faire une pâte à pilule.

On en fait des pilules de 3 décigrammes. On s'en sert avec un succès parfait pour les empoisonnements par les sels de cuivre.

OXYDES DE FER.

Le fer forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons : le protoxyde FeO, qui absorbe rapidement l'oxygène et peut même décomposer l'eau, est une base énergique; le sesquioxyde ou peroxyde, Fe^2O^3, qui est très-stable; et un oxyde intermédiaire ou salin Fe^3O^4, qui est une véritable combinaison du proto et du sesquioxyde $FeO + Fe^2O^3$, dont on démontre facilement la présence par les réactifs : c'est l'oxyde magnétique ou fer oxydulé des minéralogistes. Enfin on doit à M. Frémy la connaissance de la combinaison FeO^3, qui est l'acide ferrique, analogue à l'acide manganique, et moins stable encore que ce dernier.

On trouve dans la nature le peroxyde et l'oxyde salin, qui constituent la plus grande partie des minerais dont on retire le métal.

PROTOXYDE DE FER, $FeO = 36$ ou 450.

On ne peut obtenir le protoxyde de fer pur et sec; on ne le connaît qu'à l'état d'hydrate, qui est blanc, un peu verdâtre; en lavant cet hydrate par un courant d'eau distillée bouillante, arrivant au fond de la liqueur d'où on l'a précipité, on entraîne la dissolution saline qui s'est produite en décomposant le sel de protoxyde par la potasse ou la soude; si l'on fait alors bouillir l'eau pendant un certain temps, l'hydrate se décompose et l'oxyde devient noir; mais ce n'est pas du protoxyde pur, car pendant l'ébullition il y a dégage-

Digitized by Google

ment d'hydrogène, l'oxyde absorbe de l'oxygène et devient Fe^3O^4, on ne peut le sécher, car au contact de l'air il se suroxyde très-promptement. Il est composé de :

Fer.	77,77
Oxyde	22,23
	100,00

Le protoxyde de fer colore les fondants en vert; c'est lui qui donne au verre à bouteille sa couleur d'un vert foncé.

Cet oxyde est une base énergique; il forme des sels très-bien caractérisés, souvent cristallisables; mais qui, pour la plupart, se suroxydent au contact de l'air, surtout quand ils sont hydratés ou en dissolution.

On ne rencontre cet oxyde dans la nature qu'à l'état de combinaisons salines.

SESQUIOXYDE ou PEROXYDE DE FER, Fe^2O^3 = 80 ou 1000.

Le peroxyde de fer est un des corps les plus abondants et les plus fréquents dans la nature : on le trouve anhydre et hydraté. Anhydre, il se présente : 1° En cristaux très-nets et brillants, d'un éclat métallique, leurs formes, souvent très-compliquées, dérivent d'un rhomboèdre; ils sont quelquefois noirâtres, souvent gris d'acier un peu foncé; les surfaces sont souvent fortement irisées; les plus beaux cristaux viennent de l'île d'Elbe. C'est le fer *oligiste* des minéralogistes. Dans les terrains volcaniques on le trouve souvent en lames peu épaisses, hexagonales, d'un éclat très-vif, qui l'ont fait nommer *fer spéculaire*. 2° En masses compactes dont la cassure est souvent fibreuse, d'un éclat un peu gras à la surface, d'une couleur rouge foncé : les minéralogistes le nomment *hématite rouge;* dans les arts on le nomme *sanguine;* sa surface est ordinairement très-lisse, la dureté en est très-considérable, et l'on en fait des brunissoirs pour donner le poli aux métaux. Sa poussière est rouge vif.

Le peroxyde hydraté se présente souvent sous le même aspect pour la forme, mais il est brun; on le nomme *hématite brune*. Sa poussière est jaune; il est tantôt en masses plus ou moins considérables, tantôt en grains de grosseur variable : c'est le minerai de fer le plus commun en France. C'est cet oxyde hydraté qui constitue les ocres jaunes, et, quand il est anhydre, les ocres rouges, qui

Digitized by Google

ne sont pas de l'oxyde de fer pur, mais souvent un mélange d'oxyde de fer et d'argile en proportions très-variables.

Tous ces minerais de fer ne sont jamais purs, même ceux qui sont cristallisés; ils renferment souvent de l'oxyde de manganèse, de la silice, de l'alumine; ceux qui sont hydratés contiennent même quelquefois des phosphates de chaux ou de fer qui nuisent beaucoup aux qualités de ce métal : ce dernier cas se présente surtout dans la variété terreuse que l'on nomme *fer limoneux, fer des tourbières.*

Le peroxyde de fer est inaltérable à l'air; chauffé à une température très-élevée, il perd $\frac{1}{9}$ de son oxygène, et se change en oxyde salin; $3\,(Fe^2O^3)$ ou $Fe^6O^9 = Fe^6O^8$ ou $2\,(Fe^3O^4) + O$. L'hydrogène, le carbone, le réduisent complétement à la température rouge, selon M. Magnus l'hydrogène opère la réduction à + 400°. Lorsqu'on le chauffe au rouge avec du soufre ou du phosphore, la réduction n'est que partielle; il se forme en même temps du sulfate et du sulfure ou du phosphate et du phosphure. Le sesquioxyde de fer est une base faible, analogue à l'alumine par sa constitution, et isomorphe avec elle.

On prépare le peroxyde de fer par la voie humide et par la voie sèche : par le premier moyen il est à l'état d'hydrate. On traite la dissolution d'un sel de sesquioxyde par la potasse, la soude ou les carbonates de ces bases. Cet oxyde ne se combinant pas avec l'acide carbonique, ce gaz se dégage immédiatement; il faut laver à l'eau bouillante pour entraîner autant que possible l'alcali, dont il reste toujours des traces; il est gélatineux et difficile à laver; en traitant la dissolution par la potasse ou la soude en fragments, il a plus de cohésion et se lave plus facilement.

C'est cet hydrate qui se produit à la surface du fer exposé à l'air humide et qui constitue la rouille.

Par la voie sèche il est anhydre. On le prépare en grand par la décomposition du sulfate de fer; l'acide sulfurique se dégage en se décomposant en partie en acide sulfureux qui se dégage, et en oxygène qui transforme le protoxyde du sel en peroxyde $2\,(FeO\,SO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2$. C'est par cette réaction que l'on prépare l'acide sulfurique fumant, comme nous l'avons décrit. L'oxyde de fer ainsi préparé est connu sous le nom de *colchotar* ou *rouge d'Angleterre;* il a une assez grande dureté : aussi s'en sert-on pour polir l'argenture, les plaques daguerriennes, et pour le dernier poli des glaces; il sert en peinture; enfin, mêlé et fondu avec de la résine et du suif, il constitue le mastic des fontainiers, qui

Digitized by Google

y ajoutent souvent de la brique pilée et tamisée. En calcinant avec quelques précautions le sesquisulfate basique, on l'obtient d'une très-belle couleur rouge : on l'emploie dans cet état pour la peinture sur la porcelaine et les émaux. On peut l'obtenir de même en décomposant le nitrate de fer par la chaleur : par ce procédé il est noirâtre.

Lorsqu'on chauffe au rouge un mélange de 1 partie de sulfate de fer et 3 de chlorure de sodium, on obtient le peroxyde en petites écailles micacées d'un éclat métallique, ayant beaucoup de rapport avec l'oxyde spéculaire des roches volcaniques; on s'en sert comme poudre à rasoir.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate artificiel, il abandonne son eau facilement; et, si l'on chauffe presque au rouge, il devient tout d'un coup incandescent; cet état ne dure que quelques instants, et bientôt il revient à la température du creuset dans lequel on le chauffe. Cette incandescence est due à un changement isomérique par lequel les propriétés ont été modifiées ; il acquiert alors une grande dureté, et n'est plus que très-difficilement attaquable par les acides. Cette propriété, que l'on a déjà vue pour l'alumine, se présente de même pour quelques autres oxydes. Il est composé de :

Fer.	70
Oxygène.	30
	100

Cet oxyde, quoique d'une couleur beaucoup plus intense que le protoxyde, ne colore pas autant les flux vitreux, auxquels il communique une teinte jaune-rougeâtre.

On se sert de cet oxyde hydraté, en pharmacie, sous les noms de *safran de Mars astringent*, et de *safran apéritif*. Il est employé dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux, parce qu'il forme avec cet acide une combinaison basique insoluble. On l'emploie aussi comme tonique.

OXYDE SALIN, F^3O^4 = 116 ou 1450.

Cet oxyde se trouve dans la nature, souvent en masses considérables et quelquefois cristallisé. On le rencontre assez fréquemment sous forme d'octaèdres réguliers, parfaitement isolés au milieu des schistes : ces cristaux ont les arêtes tantôt vives, tantôt remplacées par des troncatures; cette espèce constitue la plus grande partie des mines de fer de la Suède, qui donnent le meilleur fer connu. Dans

Digitized by Google

l'Oural, la plupart des minerais sont de la même espèce et produisent de même d'excellents fers. Cet oxyde naturel est magnétique; et, en outre, souvent il constitue les aimants naturels. En minéralogie, on le nomme *fer oxydulé* ou *pierre d'aimant*.

Cet oxyde est noir; on peut l'obtenir artificiellement; on y reconnaît facilement par les réactifs la présence des deux oxydes de fer précédents, combinés en proportion définie. Sa composition peut être représentée par FeO, Fe^2O^3; FeO joue le rôle de base, et Fe^2O^3 celui d'acide. Quelquefois on rencontre des combinaisons analogues dans lesquelles Fe^2O^3 se trouve remplacé par un autre oxyde de la même formule, comme de l'oxyde de chrome Cr^2O^3, etc.; et dans d'autres c'est le protoxyde qui est remplacé par un autre de la même composition, comme l'oxyde de zinc, etc.

Dans beaucoup de circonstances il se produit des combinaisons de ces deux oxydes, dans d'autres proportions : $FeO + 2\,Fe^2O^3$, et $3\,FeO + 4\,Fe^2O^3$.

Lorsqu'on chauffe le fer au rouge pour le forger, il s'en détache des écailles que l'on nomme *battitures de fer*, et qui forment une croûte à la surface de toute la partie chauffée; ces écailles sont une combinaison des deux oxydes; dans des proportions qui ne sont pas les mêmes dans toute l'épaisseur, les parties extérieures contiennent beaucoup plus de sesquioxyde que les parties intérieures. Ainsi M. Mosander a trouvé que la couche intérieure contenait :

FeO.	72,92
Fe^2O^3.	27,08
	100,00

et la couche extérieure :

FeO.	64,23
Fe^2O^3.	35,77
	100,00

Il est probable que la proportion de peroxyde va en décroissant progressivement de l'extérieur à l'intérieur.

L'oxyde normal FeO,F^2O^3 est composé de :

FeO.	68,966
Fe^2O^3.	31,034
	100,000

ou :

Fer.	72,5
Oxygène.	27,5
	100,0

Digitized by Google

C'est cet oxyde qui se produit quand on brûle le fer dans l'oxygène. Lorsqu'on décompose l'eau par du fil de fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se transforme aussi en oxyde intermédiaire cristallin d'un éclat vif; en l'examinant à la loupe, on voit que la surface est composée d'octaèdres en tout semblables aux cristaux que l'on trouve dans la nature.

On peut l'obtenir aussi par voie humide. Ainsi, dans les pharmacies, on le prépare en humectant de la limaille de fer dans un vase ouvert; le mélange s'échauffe; il y a dégagement d'un peu de gaz hydrogène, le fer s'oxydant par l'eau et par l'air : on le nomme *éthiops martial*. Ce n'est jamais de l'oxyde salin pur; il est souvent mêlé de peroxyde hydraté et de carbonate de protoxyde. On le prépare mieux en chauffant dans une cornue de grès un mélange de peroxyde séché, mais non calciné, et d'acide acétique jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. On l'emploie en pilules de 3 décigrammes, faites d'un mélange d'éthiops et d'extrait d'absinthe : on en fait aussi des tablettes de 3 décigrammes, pour lesquelles on prend :

Éthiops.	4
Cannelle en poudre	1
Sucre en poudre.	20

mucilage de gomme adragante en quantité suffisante pour avoir la consistance convenable.

ACIDE FERRIQUE, FeO^3 = 52 ou 650.

M. Frémy a découvert cet acide : on n'a pas pu l'isoler jusqu'ici de ses combinaisons avec les bases ou de ferrates : quand on veut l'isoler, la moitié de l'oxygène se dégage, et du peroxyde se dépose : en mesurant l'un et pesant l'autre, on détermine facilement sa composition : $2\,FeO^3 = Fe^2O^3 + O^3$. Il est de même composition que les acides sulfurique, sélénique, manganique, et est isomorphe avec eux.

C'est ordinairement le ferrate de potasse que l'on prépare; on peut l'obtenir par voie sèche et par voie humide : 1° en chauffant au rouge-blanc un mélange de limaille de fer et de nitrate de potasse; 2° au moyen d'un courant de chlore à travers une dissolution concentrée de potasse mêlée avec de l'hydrate de peroxyde de fer : dans ce cas, il se forme du chlorure de potassium et du ferrate de potasse; il est nécessaire de maintenir un excès de potasse, autre-

Digitized by Google

ment le ferrate se décomposerait; l'excès de potasse sert en outre à séparer le ferrate qui n'y est pas soluble, et se précipite en poudre noire que l'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie, ou sur une brique absorbante, sans interposer de papier, qui décomposerait l'acide ferrique.

Le ferrate de potasse est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge foncé : cette dissolution se décompose spontanément en potasse qui reste en dissolution, et sesquioxyde de fer qui se dépose. On rend ce sel plus stable en le mêlant avec une dissolution de potasse, qui le précipite en flocons bruns. Le ferrate de soude ressemble de tout point à celui de potasse; l'ammoniaque décompose les ferrates en dégageant du nitrogène formant de l'eau et du peroxyde qui se dépose.

Les ferrates de chaux, de strontiane, de baryte, etc., sont insolubles et colorés aussi en rouge.

On pourrait donc confondre par quelques caractères les acides ferrique et permanganique.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.

Les sels de protoxyde de fer sont rarement purs : ils absorbent si facilement l'oxygène de l'air qu'ils sont toujours mêlés avec une proportion plus ou moins sensible du sel de sesquioxyde. Aussi, lorsqu'on veut reconnaître leurs caractères d'une manière positive, faut-il les préparer avec certaines précautions, et au moment de s'en servir.

1° On introduit dans un flacon du fil de fer très-pur avec de l'eau distillée et une petite quantité d'acide sulfurique : le flacon doit être presque plein de cette eau acidulée. Au col du flacon on adapte un bouchon muni d'un tube courbé, pour laisser dégager le gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau; le fer doit être en excès. Lorsqu'on a employé une partie de la dissolution, il faut remplir le flacon avec de l'eau distillée bouillante, et le boucher immédiatement.

2° En faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution d'un sel de fer qui s'est peroxydé, il est ramené à l'état de sel de protoxyde pur. L'hydrogène de l'acide sulfhydrique se combine avec l'oxygène qui constituait le sesquioxyde : le soufre correspondant se dépose; on fait ensuite bouillir la dissolution pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique.

Dans leur état de pureté, leurs dissolutions sont colorées en bleu

Digitized by Google

verdâtre très-clair : exposées à l'air, elles se colorent et laissent bientôt un dépôt ocreux. Leur saveur est astringente; la potasse, la soude et l'ammoniaque y produisent un précipité blanc, légèrement verdâtre, soluble seulement dans un excès d'ammoniaque; cette dissolution, exposée à l'air, laisse déposer un précipité ocreux. Si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution de sel de protoxyde de fer, l'ammoniaque n'y produit pas de précipité, mais par l'exposition à l'air il se forme un précipité ocreux.

Les précipités obtenus par les alcalis se colorent rapidement à l'air : ils deviennent de plus en plus verts, puis bruns, enfin couleur d'ocre. Le chlore, ajouté sur le précipité, le colore immédiatement.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc, qui se colore de même à l'air.

Les phosphates alcalins produisent un précipité blanc qui bleuit à l'air; les arséniates, un précipité semblable qui verdit.

L'acide sulfhydrique est sans action, lorsqu'il y a un excès d'acide et que l'acide n'est pas organique, les sulfures alcalins donnent un précipité noir.

Le ferrocyanure jaune donne un précipité blanc qui bleuit lentement à l'air, et instantanément par l'addition du chlore.

Le ferrocyanure rouge donne un précipité bleu.

Le sulfocyanure de potassium est sans action.

L'acide tannique ne produit pas de précipité; par l'exposition à l'air, il s'en forme un d'un bleu noirâtre. Les succinate et benzoate d'ammoniaque ne produisent pas de précipité.

Le bioxyde de nitrogène et l'acide nitrique les colorent en brun.

Le chlorure d'or les colore en brun, en donnant un précipité d'or métallique.

CARACTÈRE DES SELS DE PEROXYDE DE FER.

Leurs dissolutions sont jaunes quand elles sont très-étendues d'eau; quand elles sont concentrées elles sont d'une couleur rougeâtre très-foncée; ils ont une saveur fortement astringente.

Lorsque les sels de peroxyde de fer sont neutres, ils sont en partie décomposés par l'eau, il se forme un dépôt ocreux d'un sel basique insoluble; la liqueur retient l'autre partie du sel avec un excès d'acide.

La potasse, la soude et l'ammoniaque y produisent un précipité brun rougeâtre insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins produisent le même précipité; l'acide carbonique se dégage.

Digitized by Google

L'acide sulfhydrique y produit un précipité blanc-jaunâtre de soufre divisé ; le sel est ramené à l'état de sel de protoxyde.

Les sulfures alcalins donnent immédiatement un précipité noir, si l'on n'en met pas un excès : autrement la liqueur verdit d'abord ; le précipité de sulfure de fer ne se forme qu'après un certain temps.

Le ferrocyanure jaune donne un précipité bleu.

Le ferrocyanure rouge colore seulement la liqueur en brun verdâtre ; il n'y a pas de précipité bleu.

Le sulfocyanure de potassium produit une coloration rouge de sang tellement intense que ce réactif peut déceler la présence de traces impondérables d'un sel de sesquioxyde de fer.

L'acide tannique donne un précipité d'un bleu presque noir.

Le benzoate et le succinate d'ammoniaque donnent des précipités bruns et le benzoate n'agit pas si le sel contient un excès d'acide, si c'est un sel de protoxyde.

SELS FORMÉS PAR L'OXYDE SALIN.

Lorsqu'on traite l'oxyde salin Fe^3O^4 par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, dans un flacon entièrement rempli et bien bouché, pour éviter l'intervention de l'oxygène de l'air, la dissolution s'opère peu à peu, elle est colorée en jaune-rougeâtre ; si on la traite par certains réactifs, on y reconnaît les caractères particuliers au proto et au sesquioxyde ; ainsi le ferrocyanure jaune ou prussiate jaune donne immédiatement un précipité bleu qui caractérise les sels de sesquioxyde ; le prussiate rouge, qui n'a pas d'action sur ces derniers, donne aussi un précipité bleu qui démontre la présence du sel de protoxyde.

Ces sels présentent donc en même temps les caractères que nous avons indiqués pour chacun deux.

NITRURE DE FER.

Selon M. Schroetter, quand on fait passer du gaz ammoniac sec sur un oxyde de fer quelconque, on obtient une combinaison de fer et de nitrogène qu'il n'a pas décrit.

NITRATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO,NO5 = 90$ ou 1125.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; sa dissolution est d'un bleu verdâtre clair : évaporée dans le vide, elle donne des cristaux d'un vert

Digitized by Google

clair. Il se décompose facilement quand on chauffe la dissolution; cependant, quand elle est neutre, il supporte la température voisine de l'ébullition, puis il se décompose : l'acide nitrique cède de l'oxygène au fer, et donne un nitrate basique de sesquioxyde qui se dépose pendant qu'il se dégage du bioxyde de nitrogène.

Le seul moyen de l'obtenir pur est de traiter à froid le protosulfure de fer par l'acide nitrique étendu d'eau; il y a dégagement d'acide sulfhydrique. Si l'on traitait la limaille de fer de la même manière, l'eau se décomposerait en même temps que l'acide : il se produirait de l'ammoniaque, et l'on aurait pour résultat un mélange de 4 équivalents de nitrate de sesquioxyde et 1 de nitrate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, sans qu'il se dégage de gaz selon Berzélius; cependant la formule montre qu'il doit y avoir 1 équivalent de nitrogène mis en liberté, $9\,Fe + 16\,NO^5 + 4\,HO = 4\,(Fe^2O^3, 3\,NO^5) + (FeO, NH^3, HO, 2\,NO^5) + N$. On peut enfin l'obtenir en décomposant le sulfate de protoxyde de fer par le nitrate de baryte; on le sépare du sulfate de baryte insoluble en filtrant la dissolution. Ce sel est sans usage. Il est composé de :

Protoxyde de fer.	40
Acide nitrique.	60
	100

NITRATE DE SESQUIOXYDE DE FER, $Fe^2O^5, 3NO^5 = 240$ ou 3025.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, un peu déliquescent; il cristallise en prismes à 4 pans, faiblement colorés en jaune-rougeâtre; il est soluble dans l'alcool; les dissolutions sont fortement colorées en rouge. Il est facilement décomposé par la chaleur. Si l'on chauffe peu de temps, il se forme un sel basique. On s'en sert en teinture pour obtenir des noirs francs.

Les nitrates de proto et de sesquioxyde de fer se combinent en diverses proportions. Le nitrate de sesquioxyde de fer, traité par un excès de carbonate de potasse, donne un précipité connu sous le nom de *teinture alcaline martiale de Stahl*.

Le nitrate de fer est composé de :

Sesquioxyde de fer. . .	33,33
Acide nitrique.	66,67
	100,00

Digitized by Google

PROTOCHLORURE DE FER, $FeCl = 63,5$ ou 793,2.

Le protochlorure de fer anhydre est blanc ; il se dissout dans l'eau avec production de chaleur, il y est très-soluble ; la dissolution est vert clair ; il est aussi soluble dans l'alcool ; il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 4 équivalents ou 36,6 pour 100 d'eau. Ce sel, exposé à l'air, en absorbe l'oxygène ; il se forme un dépôt d'oxychlorure : la dissolution contient un mélange de proto et de sesquichlorure de fer : les cristaux exposés à une température un peu élevée fondent dans leur eau de cristallisation ; et, si l'on continue à chauffer à l'abri de l'air, ils se dessèchent complétement ; il reste une masse blanche.

Pour l'obtenir anhydre, on fait passer du gaz acide chlorhydrique sur du fil de fer mis en faisceau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge ; le gaz chlorhydrique se décompose : l'hydrogène se dégage, le protochlorure de fer anhydre reste en masse blanche, composée de petits cristaux cubiques. Si la température est très-élevée, il se sublime ; les vapeurs vont se condenser en paillettes blanches dans les parties du tube plus froides.

Quand on traite de même le fer par la vapeur d'eau, il se forme de l'oxyde de fer ; et, si l'on fait passer dans les mêmes conditions de l'hydrogène sec sur l'oxyde de fer, on reproduit de l'eau, et l'on obtient le fer métallique : on arrive à un résultat semblable avec le chlorure. Si, comme l'a indiqué M. Péligot, on fait passer un courant de gaz hydrogène sec sur le chlorure de fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, on reproduit l'acide chlorhydrique et l'on obtient le fer en feuille solide, mais mince : cette couche de fer recouvrant le chlorure non décomposé et qui est fondu, empêche l'action de se propager dans une certaine épaisseur.

Ce protochlorure anhydre, soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, se combine avec lui à froid ; il se boursoufle, et se transforme en une poudre blanche : cette combinaison est détruite par la chaleur.

On obtient ce sel hydraté par voie humide, en traitant le fer par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau : on opère dans un flacon au col duquel on adapte un tube recourbé pour le dégagement du gaz hydrogène. Le tube doit avoir un diamètre assez considérable, parce que l'action est très-violente, et que le gaz se dégage en grande abondance.

Ce protochlorure en dissolution absorbe le bioxyde de nitrogène

Digitized by Google

en se colorant fortement; la combinaison paraît formée de 1 équivalent de bioxyde de nitrogène et de 2 de protochlorure de fer, et aurait pour formule $2\,FeCl + NO^2$.

Ce sel forme des chlorures doubles avec le potassium et l'ammonium : il est probable qu'il en produirait également un avec le sodium. On les obtient en mêlant les dissolutions chaudes de protochlorure de fer et de chlorure de potassium ou d'ammonium; par le refroidissement les sels doubles cristallisent.

Le chlorure double de fer et d'ammonium s'obtient aussi très-facilement en traitant le fer en limaille par une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque : on porte à l'ébullition, il se dégage de l'hydrogène en abondance, la dissolution filtrée est verdâtre. C'est au moyen du sel double ainsi préparé que nous avons réussi dans l'application du fer sur les autres métaux, en couche uniforme parfaitement passive.

Ce chlorure double est employé en médecine comme tonique : on le désigne sous le nom de *fleurs martiales ammoniacales;* on le prépare dans les pharmacies en mêlant les parties égales de protochlorure de fer sec et de sel ammoniac.

Le protochlorure de fer est composé de :

Fer.	44,1
Chlore.	55,9
	100,0

SESQUICHLORURE DE FER, Fe^2Cl^3 = 162,5 ou 2029,6.

Le sesqui ou perchlorure de fer peut être obtenu anhydre et hydraté. Le chlorure anhydre est volatil; les vapeurs, en se condensant, produisent des cristaux lamelleux, micacés, presque noirs, d'un éclat un peu métallique; il est très-soluble dans l'eau, la dissolution est d'un rouge foncé : on peut l'obtenir cristallisé, en évaporant la dissolution en consistance sirupeuse, que l'on porte dans une cave, si c'est dans l'été. On recouvre le vase avec un papier, pour le préserver des poussières organiques, parce que la cristallisation ne commence qu'au bout de quelques jours : ces cristaux contiennent 12 équivalents ou 40 pour 100 d'eau, on peut obtenir des cristaux qui ne contiennent que 5 équivalents ou 21,67 pour 100 d'eau. M. Fritzche les prépare en plaçant les cristaux précédents dans le vide sec; ils se liquéfient en perdant leur eau et formant un sirop

Digitized by Google

épais qui bientôt produit des cristaux d'un rouge foncé qui sont déliquescents.

Le sesquichlorure de fer est soluble dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions exposées à l'action directe des rayons solaires, sont décomposées; il se forme du protochlorure de fer qui se dépose.

Le perchlorure de fer est décomposé à la température rouge par la vapeur d'eau; il se forme de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de fer.

On prépare le perchlorure de fer anhydre en traitant, par le chlore sec, le fer, chauffé au rouge naissant, dans un tube de porcelaine. Par la voie humide on l'obtient en traitant le fer par l'eau régale, ou le peroxyde de fer par l'acide chlorhydrique.

Le perchlorure de fer anhydre absorbe le gaz ammoniac à froid; la combinaison est une masse rouge soluble dans l'eau sans décomposition à froid; le produit anhydre se décompose par la chaleur en protochlorure de fer qui reste, et en une autre combinaison de sesquichlorure et d'ammoniaque qui le sublime, et qui a pour formule Fe, NH^3, Cl^3.

Le perchlorure de fer se combine avec les chlorures de potassium et d'ammonium, en mêlant les dissolutions de ces divers sels et en évaporant pour faire cristalliser. Ces combinaisons sont peu stables, car, si l'on dissout les cristaux et qu'on évapore pour faire cristalliser de nouveau, le chlorure alcalin cristallise seul le premier. Les cristaux de ces deux sels doubles sont colorés en rouge pourpré.

On se sert pour la médecine d'une préparation connue sous le nom de *fleurs martiales ammoniacales*, qui s'obtient dans les pharmacies en humectant de la limaille de fer avec une dissolution de sel ammoniac, et en laissant exposé à l'air pendant quelques jours; on dessèche alors la masse, qui est ensuite placée dans un matras que l'on chauffe pour sublimer le produit qui est jaunâtre : c'est un mélange de proto et de sesquichlorure de fer et de chlorure d'ammonium. On s'en sert comme tonique, résolutif, vermifuge; on le recommande pour le traitement du rachitisme. On le prend aux doses de 16 à 64 centigrammes.

La médecine fait aussi usage du perchlorure de fer dissous dans l'alcool et l'éther, sous le nom de *teinture nervine de Bestucheff*.

Elle est composée de :

Sesquioxyde de fer. . .	1,0
Alcool.	4,5
Éther.	4,5

Digitized by Google

On la prend par gouttes sur du sucre. Elle agit comme tonique stimulant, et calme les douleurs, des gouttes atoniques. On doit conserver ce liquide à l'abri de la lumière.

Le sesquichlorure de fer est composé de :

Fer.	34,48
Chlore	65,52
	100,00

CHLORATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO.ClO^5$.

Ce sel est très-instable, sa dissolution est incolore; quand on la chauffe elle se décompose. On l'obtient par double décomposition au moyen du sulfate de fer et du chlorate de baryte. Si l'on fait bouillir, la liqueur se colore, il se dépose un sel basique de sesquioxyde; la liqueur retient du chlorure de fer et du chlorate de sesquioxyde.

Ces deux sels n'offrent aucun intérêt.

PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE FER, FeO, ClO^7.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores qui jaunissent à l'air. On l'obtient en traitant le fer par l'acide perchlorique étendu d'eau.

PERCHLORATE DE SESQUIOXYDE DE FER, $Fe^2O^3, 3\ ClO^7$.

On ne le connaît qu'en dissolution. On l'obtient en traitant l'hydrate de sesquioxyde par l'acide perchlorique.

PROTOBROMURE DE FER, $Fe\ Br = 106,3$ ou $1328,6$.

Les bromures de fer ont la plus grande ressemblance avec les chlorures correspondants; le protobromure est jaunâtre, il se volatilise sous forme de paillettes jaune d'or, il est très-soluble dans l'eau. On l'obtient facilement en traitant de la limaille de fer, bien décapée, par du brome mêlé à 20 fois son poids d'eau ; il faut employer le fer en excès, et agir à l'abri du contact de l'air.

Digitized by Google

Il est sans usage, et est composé de :

Fer	26,34
Brome	73,66
	100,00

SESQUIBROMURE DE FER, Fe^2Br^3 = 290,9 ou 3633,9.

Le sesquibromure de fer anhydre est jaune-rougeâtre, la dissolution aqueuse rouge foncé ; il a d'ailleurs les mêmes propriétés que le perchlorure ; il est soluble dans l'alcool. On le prépare comme le protobromure, mais en employant un excès de brome, et mieux encore en faisant passer de la vapeur de brome sur du fer chauffé ; il se sublime alors en cristaux rouge foncé. Il est sans usage, et composé de :

Fer.	19,27
Brome. . .	80,73

BROMATE DE PROTOXYDE DE FER, FeO, BrO^5.

Ce sel peut cristalliser en octaèdres réguliers. On l'obtient en traitant le carbonate de fer par l'acide bromique et évaporant dans le vide.

Le bromate de sesquioxyde est incristallisable.

PROTOIODURE DE FER, FeI = 153,3 ou 1928,2.

On peut l'obtenir anhydre ; dans cet état il est brun, fusible à la chaleur rouge, qui le volatilise ; il est très-soluble dans l'eau ; la dissolution est verte. Pour faire cristalliser la dissolution il faut la concentrer dans une cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant de gaz hydrogène, parce qu'au contact de l'air il se forme un oxyiodure qui se dépose et du sesquiiodure qui reste en dissolution. On obtient, par le refroidissement, des cristaux qui contiennent 4 équivalents ou 18,8 pour 100 d'eau de cristallisation ; ces cristaux sont déliquescents.

Pour le préparer, on mêle de la limaille de fer bien décapée avec de l'iode et de l'eau : la masse s'échauffe, brunit, parce qu'il se

Digitized by Google

forme du sesquiiodure au commencement de la réaction ; mais le contact prolongé avec le fer, qui est en excès, le décolore peu à peu en le faisant passer à l'état de protoiodure.

Ce sel est préparé principalement dans les pharmacies pour les besoins de la médecine, et quelquefois dans les laboratoires ; il sert à obtenir les iodures alcalins.

On le prépare souvent liquide dans les pharmacies, sous le nom de dissolution normale. On prend pour cela :

Iode.	8,2 grammes.
Limaille de fer.	4,0
Eau distillée.	40,0
Sucre.	55,0
Poudre de gomme arabique. . .	8,0

On n'emploie que 30 des 40 grammes d'eau pour opérer ; lorsque la réaction est achevée, on filtre et on lave le filtre avec les 10 grammes d'eau mis en réserve : le liquide doit être conservé dans les flacons qui en soient parfaitement remplis et bien bouchés.

On prépare avec cette liqueur normale : 1° un sirop, pour lequel on prend :

Solution normale.	1
Sirop de gomme.	11
Sirop de fleur d'oranger.	3

30 grammes de ce sirop contiennent 2 décigrammes d'iodure de fer.

2° Des tablettes en mêlant :

Solution normale.	100 grammes.
Poudre de gomme arabique. . .	32
Sucre en poudre.	300

M. Blanchard prépare des pilules qui se conservent sans altération, en mêlant :

Iode.	4,1 grammes.
Limaille de fer..	2,0
Eau..	8,0
Miel.	5,0
Poudre absorbante, environ. . . .	7,5

Digitized by Google

Les pilules sont séchées à une douce chaleur, et recouvertes d'un vernis de baume de Tolu.

On prépare aussi une pommade avec :

Iodure de fer sec. . .	1
Eau.	1
Axonge.	7

Pour des injections, M. Ricord recommande de prendre :

Iodure de fer. . .	2 grammes.
Eau distillée. . . .	250

Dans les bains on en met d'abord 64 grammes, et l'on augmente ensuite de 16 grammes à chaque bain nouveau.

Enfin on en ajoute au chocolat en prenant 11 grammes de sulfate de fer, 9 grammes d'iodure de potassium pour 600 grammes de chocolat.

Cet iodure de fer est composé de :

Fer.	18,27
Iode.	81,73
	100,00

SESQUIIODURE DE FER, Fe^2I^3 — 431,9 ou 5434,6.

Le sesquiiodure de fer s'obtient comme le protoiodure, ou par l'action de la vapeur d'iode sur le fer chauffé dans un tube ; il est très-soluble, la dissolution est d'un rouge foncé. Il est sans usages, et est composé de :

Fer.	6,48
Iode.	93,52
	100,00

IODATE DE PROTOXYDE DE FER, FeO, IO^5.

Ce sel est peu soluble. On l'obtient en versant une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, goutte à goutte, dans une autre d'iodate de potasse : ce sel se précipite en rouge clair. Il ne faut pas mettre un excès de sulfate de fer, qui le dissoudrait ; la chaleur le décompose.

Digitized by Google

L'iodate de sesquioxyde est presque insoluble à froid. On l'obtient aussi par double décomposition; il se dépose en poudre blanche.

PROTOFLUORURE DE FER, $FeFl = 46$ ou 229,6.

Cette combinaison est peu soluble dans l'eau pure; il s'y dissout mieux par l'addition d'un excès d'acide; il forme de petits cristaux incolores qui jaunissent par l'exposition à l'air; ils contiennent de l'eau de cristallisation, dont la proportion n'a pas été déterminée. On l'obtient en traitant le fer en limaille par l'acide fluorhydrique; il est sans usages. Sa composition est :

Fer.	60,87
Fluor. . . .	39,13
	100,00

Il forme une combinaison à équivalents égaux avec le chlorure de potassium : ce sel double donne des cristaux verdâtres, à peine colorés; il est probable qu'il produirait des combinaisons analogues avec les chlorures de sodium et d'ammonium. Ces combinaisons n'offrant que peu d'intérêt, on n'a pas cherché à les obtenir.

SESQUIFLUORURE DE FER, $Fe^2Fl^3 = 110$ ou 1419,4.

Ce sel diffère essentiellement de toutes les combinaisons correspondantes, en ce que sa dissolution est incolore, quelque concentrée qu'elle soit; sa saveur est en outre douce en même temps qu'astringente. En concentrant la dissolution, on obtient de petits cristaux d'une rose pâle qui ne se dissolvent que très-lentement; la dissolution n'est décomposée que partiellement par l'ammoniaque, même en grand excès; il se forme un précipité ocreux, qui est un oxyfluorure jaune sur lequel cette base est sans action : en le desséchant après l'avoir lavé, il se réduit en poudre jaune-rougeâtre.

Il forme deux combinaisons avec le chlorure de potassium, l'une représentée par $2\,KFl + Fe^2Fl^3$, et l'autre par la formule $3\,KFl + Fe^2Fl^3$.

Le fer se combine avec le fluorure de silicium sous deux formes : la première, contenant le fer à l'état de protofluorure, s'obtient en traitant le fer par l'acide hydrofluosilicique; elle a pour formule $3\,(FeFl) + 2\,(SiFl^3)$, qui est extrêmement soluble, et ne cris-

Digitized by Google

tallise que très-difficilement en prismes hexaèdres colorés en vert bleuâtre.

La seconde s'obtient en traitant l'hydrate de sesquioxyde par l'acide hydrofluosilicique; la dissolution est à peine colorée, et se prend en gelée quand on l'évapore, puis se prend en masse gommeuse couleur chair. Ce sel a pour formule $Fe^2Fl^3 + 2\,(SiFl^3)$.

SULFURES DE FER.

Les combinaisons du fer avec le soufre sont très-nombreuses : un certain nombre d'entre elles se trouvent dans la nature, et souvent en masses très-considérables; les autres ne peuvent être obtenues qu'artificiellement. La série des sulfures de fer est beaucoup plus considérable que celle des oxydes; ainsi l'on obtient : 1° un sulfure de la formule Fe^3S, qui est pulvérulent, gris-noir, et prend sous le brunissoir un aspect métallique. M. Arfvedson l'a obtenu en décomposant le sous-sulfate de sesquioxyde de fer par l'hydrogène. Il est composé de :

Fer.	93,1
Soufre.	6,9
	100,0

2° Un autre sous-sulfure qui a pour formule Fe^2S, qui est également pulvérulent. M. Arfvedson l'a obtenu par le même procédé en remplaçant le sel de sesquioxyde par le sous-sulfate de protoxyde. Dans les deux cas il se forme en même temps de l'acide sulfureux et de l'eau. Il est composé de :

Fer.	77,13
Soufre. . . .	22,87

Ces deux sulfures ne correspondent à aucun des oxydes de fer connus.

PROTOSULFURE DE FER, FeS = 44 ou 550.

Ce sulfure se trouve rarement dans la nature; souvent il est mêlé avec les autres sulfures de fer; c'est lui qui est combiné avec le sulfure de cuivre connu sous le nom de *cuivre pyriteux panaché*. Il absorbe rapidement l'oxygène de l'air humide : la température s'élève alors très-fortement, et, si la masse est un peu considérable, il y a incandescence, le soufre et le fer absorbent en même temps

Digitized by Google

l'oxygène, et il se forme du sulfate de fer. On peut le préparer par la voie sèche en chauffant en vase clos du fer en lames minces ou en copeaux avec du soufre : la combinaison s'opère avec incandescence ; les lames se trouvent couvertes d'une croûte qui se détache facilement ; elle a l'éclat métallique et une couleur jaunâtre. Il se produit facilement quand on chauffe du fer au rouge-blanc et qu'on le porte dans le soufre en vapeur ; on voit le fer couler rapidement à l'état de protosulfure : souvent on chauffe le fer, en limaille ou en copeaux, au rouge-blanc dans un creuset, et l'on y projette successivement des fragments de soufre : la combinaison s'opère si rapidement que le soufre n'a pas le temps de se volatiliser. On peut, par ces deux derniers procédés, avoir du sulfure qui contienne un excès de soufre ou de fer : dans le premier cas, lorsqu'on traite par l'eau et l'acide sulfurique, lorsque le sulfure est dissous, il reste un dépôt de soufre ; dans le second, le gaz sulfhydrique est mêlé de gaz hydrogène, et il n'est pas entièrement absorbé par une dissolution de potasse.

On l'obtient de deux manières par voie humide : 1° en traitant la dissolution d'un sel de protoxyde de fer par un sulfure alcalin ; le sulfure de fer se dépose en poudre noire ; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les sulfures alcalins ; la dissolution est verte ; 2° en mêlant 3 parties de limaille de fer avec 2 de fleur de soufre et assez d'eau pour en faire une pâte : si l'on fait le mélange dans un flacon au col duquel on adapte un tube, la température, qui s'élève considérablement par suite de la combinaison, donne lieu à un très-fort dégagement de vapeur ; lorsque la réaction est achevée, ce dégagement cesse, il reste du protosulfure de fer très-pur, sans excès de soufre ni de fer. Il faut enlever le bouchon percé, et boucher hermétiquement le flacon pour le conserver ; quand on le met ensuite au contact de l'air, il brûle avec incandescence : c'est ce que l'on nomme le *volcan de Lemery*.

Ce sulfure sert, dans les laboratoires, à la préparation de l'acide sulfhydrique. Il est composé de :

Fer.	60
Soufre.	40
	100

Digitized by Google

SESQUISULFURE DE FER, $Fe^2S^3 = 104$ ou 1300.

Ce sulfure existe aussi dans la nature; il est toujours en combinaison avec le sulfure de cuivre, et constitue le minerai de cuivre le plus abondant connu sous le nom de *pyrite cuivreuse*. On en connaît deux combinaisons : l'une représentée par $Cu^2S + Fe^2S^3$; l'autre par $3\,Cu^2S + Fe^2S^3$. Celui que l'on obtient artificiellement est en poudre noire : on ne peut le sécher sans qu'il se décompose, à moins que ce ne soit dans le vide sec.

On l'obtient en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel de sesquioxyde de fer dans celle d'un sulfure alcalin, et non le sulfure alcalin dans le sel de fer.

On peut aussi le préparer par la voie sèche au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique sur du sesquioxyde de fer, en poudre très-fine, chauffé à + 100°; dans ce cas il est d'un gris jaunâtre, la réaction s'opère très-lentement : on doit faire marcher l'opération jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau.

Ce sulfure, chauffé au rouge, se décompose; il perd une partie de son soufre, et se transforme en pyrite magnétique. Traité par l'acide sulfurique étendu d'eau, il se dissout en partie en dégageant de l'acide sulfhydrique; il reste du bisulfure de fer, sur lequel les acides sont sans action. Cette manière de se comporter avec les acides montre que le sesquisulfure n'est pas constitué comme le sesquioxyde, car ce dernier n'est pas un oxyde salin, tandis qu'il est évident, par la réaction que nous venons de citer, que le sesquisulfure de fer est un sulfure salin résultant de la combinaison de 1 équivalent de protosulfure FeS qui se décompose par l'action de l'eau et de l'acide, et de 1 équivalent de bisulfure FeS^2. Il est composé de :

Fer.	53,84
Soufre. . . .	46,16
	100,00

BISULFURE DE FER, $FeS^2 = 60$ ou 750.

Le bisulfure de fer est, après les oxydes, le plus abondant et le plus fréquent des minerais de fer que l'on trouve dans la nature; mais il ne peut pas servir comme eux pour obtenir ce métal : c'est *la pyrite martiale* des minéralogistes. On le trouve souvent en cristaux très-nets et très-volumineux; il est tantôt d'un jaune vif, tantôt presque

Digitized by Google

blanc : on le nomme alors *pyrite blanche*. Ces deux variétés, quoique composées de la même manière, ont des formes incompatibles ; la variété jaune est cubique, et présente diverses modifications de ce solide, principalement le dodécaèdre pentagonal ; la blanche a pour forme primitive le prisme droit rhomboïdal. La pyrite de fer est d'une assez grande dureté pour faire feu au briquet, et fut employée pour cette raison comme pierre à feu des mousquets lorsqu'on supprima les mèches : ce n'est que plus tard que l'on se servit de silex ; c'est cette propriété qui a fait donner le nom de *pyrite* à ce sulfure. On rencontre quelquefois des pyrites ayant la forme d'oxyde de fer cristallisé ; l'épigénie inverse se rencontre également, c'est-à-dire que l'on trouve des oxydes de fer ayant la forme des pyrites. Dans ces deux cas, il y a eu transformation spontanée de l'oxyde en sulfure ou du sulfure en oxyde ; la seconde de ces épigénies peut être produite artificiellement en faisant passer du gaz sulfhydrique sec sur du fer oxydé cristallisé chauffé dans un tube à une température entre + 100° et + 500°.

On a remarqué que les pyrites épigènes sont en général aurifères ; il est probable que la présence du métal électro-négatif détermine une action électrique qui produit la décomposition. La densité de cette pyrite est 4,981. La chaleur rouge la décompose en dégageant du soufre : il reste un sulfure salin que l'on trouve aussi, quoique rarement, dans la nature. Au contact de l'air humide la variété blanche s'altère lentement, et finit par être transformée entièrement en sulfate de fer ; la pyrite jaune ne s'altère que très-difficilement. Les deux variétés, chauffées au contact de l'air, dégagent de l'acide sulfureux et produisent du sulfate de fer. Le bisulfure artificiel s'altère aussi facilement que la pyrite blanche. Le bisulfure de fer n'est attaquable que par l'acide sulfurique concentré, l'acide nitrique et l'eau régale.

On obtient le bisulfure de fer artificiellement par la voie sèche au moyen du procédé que nous avons indiqué plus haut ; M. Wœhler l'obtient cristallisé en petits octaèdres jaunes, éclatants, en chauffant au bain de sable dans un matras un mélange d'oxyde de fer, de soufre et de sel ammoniac. M. Becquerel l'a obtenu, par voie hydro-électrique, présentant les mêmes formes et toutes les propriétés de la pyrite jaune naturelle. Ce sulfure est composé de :

Fer	46,67
Soufre.	53,33
	100,00

Digitized by Google

Les pyrites de fer sont employées dans les arts pour obtenir le soufre, pour fabriquer l'acide sulfurique, le sulfate de fer, le sulfate d'alumine quand il est disséminé dans les schistes alumineux.

PYRITE MAGNÉTIQUE, $Fe^7 S^8 = 324$ ou 4050.

Les pyrites magnétiques sont toujours des sulfures salins : celles que l'on trouve dans la nature n'ont pas toujours la même composition ; celle que l'on obtient artificiellement a toujours la composition indiquée par la formule, qui peut être considérée de deux manières, soit comme une combinaison de proto et de bisulfure, et est représentée alors par la formule $6\ FeS + FeS^2$, ou comme une combinaison de proto et de sesquisulfure, dont la formule est $5\ FeS + Fe^2\ S^3$. La formule $Fe^7\ S^8$ correspond à la composition suivante :

Fer.	60,5
Soufre.	39,5
	100,0

Dans une pyrite magnétique naturelle on trouve 44 pour 100 de soufre.

On voit par ces exemples qu'il est probable que les divers sulfures de fer peuvent se combiner en différentes proportions, et de plus ils peuvent s'unir au fer métallique, puisque, préparés artificiellement, ils donnent souvent lieu à un dégagement d'hydrogène avec le gaz sulfhydrique, à moins de supposer qu'il se forme des sulfures analogues aux sous-sulfures que nous avons cités au commencement; mais alors il faudrait supposer qu'il s'en forme en toutes proportions, car le fer du commerce contient presque toujours, ou au moins très-souvent, des traces de soufre très-sensibles : il est plus probable que le métal peut dissoudre du sulfure quand il est fondu, comme d'autres métaux, le cuivre par exemple, peuvent dissoudre de l'oxyde du même métal.

PERSULFURE DE FER, $FeS^3 = 76$ ou 950.

Le persulfure de fer, dont la composition correspond à celle de l'acide ferrique, est un sulfacide que l'on ne peut non plus isoler sans qu'il se décompose; on ne peut donc l'obtenir qu'à l'état de

Digitized by Google

combinaison, en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution de ferrate de potasse. $KO, FeO^3 + 4\,HS = KS, FeS^3 + 4\,HO$. La dissolution est verte quand elle est étendue; elle ne se décompose pas par l'ébullition, elle brunit seulement, et reprend sa couleur verte par le refroidissement; si la dissolution est concentrée, l'ébullition la décompose en sulfure de fer noir qui se dépose, et en polysulfure de potassium qui reste en dissolution.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO, SO^3 = 76$ ou 950.

Ce sel est souvent nommé, dans le commerce, *vitriol vert*, *couperose verte;* c'est le plus important de tous les sels de fer; il est très-soluble dans l'eau; il a une saveur styptique très-prononcée; la solubilité est beaucoup plus grande à chaud qu'à froid. D'après MM. Brandes et Firnhaber,

100 parties d'eau	à + 10°	en dissolvent	60,97
	à + 15°		69,93
	à + 24°		114,94
	à + 43°		151,51
	à + 46°		227,27
	à + 60°		263,15
	à + 84°		270,27
	à + 90°		370,37
	à + 100°		333,33

Il est facile de l'obtenir cristallisé, en saturant l'eau à la température de l'ébullition; les cristaux sont des prismes rhomboïdaux qui contiennent 7 équivalents ou 45,55 pour 100 d'eau; lorsqu'on les chauffe ils en perdent 6 à + 100°. On obtient à + 80° d'autres cristaux qui ne contiennent que 4 équivalents ou 32,14 pour 100 d'eau; 3 équivalents de cette eau ne peuvent être de même éliminés à + 100°. Le dernier équivalent d'eau ne peut être chassé que par une température supérieure à + 300°. D'après M. Kühn, lorsqu'on évapore une dissolution de sulfate de fer contenant un excès d'acide, jusqu'à ce que le sel se dépose, ce sel contient 3 équivalents ou 26,7 pour 100 d'eau.

La dissolution de sulfate de protoxyde de fer, parfaitement exempte de sesquioxyde, est d'un bleu-verdâtre clair : la dissolution ab-

Digitized by Google

sorbe facilement l'oxygène de l'air, elle se colore de plus en plus, et il se dépose un sulfate basique de sesquioxyde.

Le sulfate de fer, quoique chimiquement pur, a toujours une réaction acide sur les réactifs colorés : on ne connaît pas de sulfates de protoxyde à divers degrés de saturation. Lorsqu'on calcine le sulfate de fer a une température assez élevée pour chasser le dernier équivalent d'eau, mais pas assez pour décomposer le sel ; il se réduit en poudre blanche. A la température rouge il se décompose en produisant du sesquioxyde de fer de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre qui se dégagent : $2\,(FeO, SO^3) = Fe^2\,O^3 + SO^2 + SO^3$.

Le sulfate de fer, très-employé dans les arts, se prépare en grande quantité au moyen des pyrites de fer que l'on grille en les mettant en tas entre trois murs au-dessus de brindilles de bois auxquelles on met le feu, ou seulement en arrosant le tas avec de l'eau. Ce grillage spontané ne donne pas lieu à la formation d'une aussi grande quantité de peroxyde de fer : le grillage s'opère quelquefois de manière à faire passer l'acide sulfureux dans les chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique. Dans quelques cas on chauffe ces pyrites dans des cylindres pour retirer une partie du soufre par la distillation, et le sulfure magnétique qui reste absorbe facilement l'oxygène de l'air pour produire, comme dans les cas précédents, du sulfate de fer ; lorsque le grillage est achevé, on lessive et l'on évapore dans des chaudières en plomb ; il arrive souvent que la pyrite contient du cuivre, et les lessives contiennent en même temps du sulfate de fer et du sulfate de cuivre, on y ajoute alors de la vieille ferraille qui décompose le sulfate de cuivre dont le métal réduit se dépose.

Les lessives sont évaporées à un degré convenable ; elles doivent marquer 35° à l'aréomètre ; on les coule dans des cristallisoirs. Les pyrites sont souvent disséminées dans des schistes. Par le grillage il se forme en même temps des sulfates de fer et d'alumine qui se dissolvent en même temps par le lessivage ; on concentre les liqueurs, que l'on abandonne dans des cristallisoirs. Par le refroidissement le sulfate de fer cristallise, l'eau mère décantée est évaporée de nouveau et mise à cristalliser, et ainsi de suite jusqu'à ce que, malgré la concentration, il ne se dépose plus de cristaux : ces dernières eaux mères contiennent cependant encore du sulfate de fer en petite quantité avec le sulfate d'alumine : ce sulfate ne peut être purifié directement et ne sert que pour fabriquer l'alun.

Digitized by Google

On prépare aussi le sulfate de fer dans les arts, comme dans le laboratoires, au moyen du fer et de résidus sulfuriques; on prend de la vieille ferraille pour cette opération.

Le sulfate de fer des arts est coloré tantôt en vert, tantôt en bleu verdâtre, ce dernier est toujours moins pur que le premier, qui est moins sujet à se recouvrir d'un dépôt ocreux; le vitriol vert est un mélange d'un peu de sulfate de sesquioxyde avec le sulfate de protoxyde, mais sans métaux étrangers. On colore aussi quelquefois les cristaux bleus à la surface pour les faire passer comme cristaux verts; on s'est quelquefois servi de mélasse pour cette fraude, qu'il est facile de reconnaître. Le sulfate de fer du commerce contient souvent des sulfates d'alumine, de zinc ou de cuivre, quelquefois il contient de l'arsenic. Il est important de constater la présence de ces divers corps, car elle peut présenter de graves inconvénients, surtout pour les usages de la pharmacie.

Les usages du sulfate de fer sont très-importants; c'est ce sel qui sert le plus souvent pour les teintures au noir, pour la fabrication de l'encre ordinaire, pour celle de l'acide sulfurique fumant, du bleu de Prusse, du prussiate de potasse, etc.

Comme médicament, il est employé en sirops, en pommades; il est considéré comme tonique, astringent, toujours à petite dose, à cause de sa saveur styptique.

M. Velpeau s'en sert dans le traitement de l'érysipèle : on en dissous 60 grammes dans 1 litre d'eau. Le sirop chalybé de Willis est composé de :

Sulfate de fer.	10 centigrammes.
Eau.	20
Sirop de gomme.	30 grammes.

On en fait aussi une pommage en mêlant :

Sulfate de fer en poudre. . .	20
Axonge.	50

Le sulfate de fer sert aussi à la préparation du sirop de Lassaigne, de la manière suivante : on mêle 110 parties de blanc d'œufs à 110 d'eau, on agite et filtre; on y ajoute 55 parties d'une dissolution de sulfate de fer à 5°, puis on y ajoute 3 grammes de potasse à l'alcool dissous dans 55 grammes d'eau; on filtre et ajoute 667 grammes de sucre que l'on fait dissoudre à froid, et l'on filtre de nouveau. 10 grammes de ce sirop contiennent 1 centigramme de fer.

Digitized by Google

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER, Fe^2O^3, 3 SO^3 = 200 ou 2500.

Ce sel a été trouvé à l'état naturel aux environs de Copiapo, au Chili, district riche en mines d'argent; il y forme une couche puissante, grenue. Il est quelquefois cristallisé en prismes droits hexagonaux, incolores, contenant 9 équivalents ou 29,98 pour 100 d'eau; il contient des traces de sulfates de chaux, de magnésie, d'alumine. Ce sel est très-soluble dans l'eau, il cristallise difficilement, il est déliquescent; lorsqu'il est sec, il est en masse jaune-clair; sa dissolution est d'un rouge foncé : il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfhydrique le transforme en sulfate de protoxyde, l'oxygène qui constitue le sesquioxyde se porte sur l'hydrogène; le soufre se dépose. Ce sel cède de même de l'oxygène, à froid comme à chaud, à la plupart des métaux, même à l'argent, et ils se dissolvent : le sulfate de fer est ramené à l'état de sel de protoxyde.

On prépare ce sel en traitant le sulfate de protoxyde par l'acide nitrique que l'on ajoute peu à peu à la dissolution, à laquelle on a préalablement ajouté moitié autant d'acide sulfurique qu'en contient le sulfate employé; l'acide nitrique se décompose, il se dégage du bioxyde de nitrogène; on ajoute de nouvelles quantités d'acide nitrique tant qu'il y a dégagement de ce gaz. On le prépare aussi en traitant le peroxyde de fer par l'acide sulfurique concentré, on opère le mélange, on chauffe pour faciliter la réaction, puis, pour chasser l'excès d'acide, on élève la chaleur à 400° environ; il ne faut pas atteindre la température rouge : dans ce cas le sel est neutre et presque blanc, et ne se dissout que très-lentement dans l'eau. Ce sulfate est composé de :

Sesquioxyde de fer.	40
Acide sulfurique.	60
	100

L'acide sulfurique et le sesquioxyde de fer s'unissent en d'autres proportions pour former des sels basiques. Leurs formules sont : 1° 2 (Fe^2O^3), 3 SO^3; 2° Fe^2O^3, SO^3; 3° 2 (Fe^2O^3), SO^3; 4° 3 (Fe^2O^3), SO^3; 5° 4 (Fe^2O^3), SO^3. Ces modifications basiques semblent pouvoir se produire en beaucoup d'autres proportions; elles sont toutes plus ou moins hydratées, et pourraient être représentées par du sulfate de sesquioxyde neutre, plus du sesquioxyde hydraté en proportions crois-

Digitized by Google

santes. M. Scheerer a trouvé dans un schiste alumineux, à Modum en Norwége, un sulfate basique de ce genre ; il est en masse noire amorphe ; il lui donne pour composition : Fe^2O^3, 3 SO^3, 8 HO + 21 (Fe^2O^3. 3 HO).

Les sulfates de proto et de sesquioxyde de fer se combinent en plusieurs proportions : 1° FeO, SO^3 + Fe^2O^3, 3 SO^3, qui n'est pas cristallisable ; 2° 3 (FeO, SO^3) + 2 (Fe^2O^3, 3 SO^3) ; 3° M. Bareswil a obtenu une combinaison de ces deux sels, dont la couleur est celle du bleu de Prusse : il transforme 4 parties de sulfate de protoxyde en sulfate de sesquioxyde, et y mêle ensuite 3 parties de sulfate de protoxyde en dissolution, puis il y ajoute par intervalles de l'acide sulfurique concentré goutte à goutte pour que la dissolution ne s'échauffe pas, et jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; on décante l'eau mère, et l'on dessèche sur une brique absorbante.

SULFATE DE SESQUIOXYDE DE FER ET DE POTASSE. ALUN DE FER, KO, SO^3 + Fe^2O^3, 3 SO^3 = 287,2 ou 2590.

Ce sel cristallise comme les autres aluns dont nous avons parlé ; les cristaux sont des octaèdres qui contiennent de même 24 équivalents d'eau. Aussi, souvent se trouve-t-il dans l'alun ordinaire, parce qu'il cristallise en même temps que lui par suite de leur isomorphisme ; il n'est pas coloré par lui-même, mais quelquefois il offre une teinte violette due à la présence d'un peu d'acide ferrique : lorsqu'on fait chauffer sa dissolution à une température supérieure à + 80°, il se décompose en abandonnant la moitié du sulfate de fer. On peut obtenir cet alun par deux procédés : 1° On dissout équivalents égaux de sulfate de potasse et de sulfate de peroxyde de fer, on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. On laisse évaporer spontanément, et l'on obtient ainsi le sel cristallisé et incolore. 2° M. Heintz fait un mélange de 6 parties de sulfate de fer cristallisé, 2 de nitrate ed potasse et 2 $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique monohydraté ; il chauffe doucement jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit dégagé ; il dissout alors la masse dans 4 parties d'eau, à + 80° ; il filtre et fait lentement refroidir jusqu'à 0° : le sel se trouve alors cristallisé en gros octaèdres. C'est par ce procédé que les cristaux sont colorés en violet. Cette combinaison, sans utilité pendant longtemps, est employée maintenant en teinture.

Digitized by Google

Ces deux sulfates se combinent en deux autres proportions : l'une, qui a pour formule $3(KO, SO^3) + (Fe^2O^3, 3SO^3)$, a été obtenue par M. Mauss en versant goutte à goutte une dissolution de potasse caustique dans une dissolution très-concentrée de sulfate de sesquioxyde de fer, tant que le précipité qui se forme d'abord se redissout ; il se dépose alors de petits cristaux qui, redissous à chaud dans une dissolution de sulfate de peroxyde de fer, laissent déposer ce sel en cristaux qui sont des prismes hexagonaux surbaissés, par l'évaporation spontanée ; ils contiennent 6 équivalents ou 14,4 pour 100 d'eau, et s'effleurissent par la chaleur. Ce sel se forme souvent quand on cherche à préparer l'alun de fer.

M. Soubeiran, en traitant par l'alcool une dissolution semblable pour laquelle il avait employé le carbonate de potasse au lieu de la potasse caustique, a obtenu un précipité ocreux, soluble dans l'eau qu'il colore en rouge et qui a pour formule $2(KO,SO^3) + 3(F^2O^3 2SO^3) + 20\,HO$.

On trouve dans la nature deux combinaisons de ce genre : l'une, dans un lignite, en Bohême, à Kaloforuk, a pour formule $KO,SO^3 + 4(F^2O^3,SO^3) + 9\,HO$; une autre, sous forme de stalactite dans un schiste alumineux, à Modum, a la même constitution, mais le sulfate de potasse y est remplacé par du sulfate de soude ; sa formule est $NaO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3) + 9\,HO$.

Le sulfate d'ammoniaque s'unit, dans les mêmes proportions que le sulfate de potasse, avec le sulfate de sesquioxyde de fer ; et l'on obtient ainsi un alun de fer ammoniacal de la formule $NH^4O,SO^3 + Fe^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$, qui cristallise aussi en octaèdres incolores et que l'on obtient en mêlant les dissolutions des deux sels auxquels on ajoute un peu d'acide sulfurique.

Le sulfate double $2\,(NH^4O,SO^3) + Fe^2O^3,3SO^3$ s'obtient comme celui de potasse.

HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO,S^2O^5 = 108$ ou 1350.

Ce sel est très-soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes d'un bleu verdâtre ; il n'est ni efflorescent ni déliquescent ; il se suroxyde au contact de l'air : les cristaux contiennent 5 équivalents ou 29,5 pour 100 d'eau.

On prépare ce sel en traitant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de fer.

Digitized by Google

HYPOSULFATE DE PEROXYDE DE FER, $F^2O^3,3S^2O^5 = 200$ ou 3700.

Cet hyposulfate n'a pas été obtenu neutre; sa dissolution est rouge. On connaît un hyposulfate basique qui contient 5 équivalents de base pour 1 d'acide et 15 équivalents d'eau. On le prépare directement en traitant l'hydrate par l'acide.

SULFITE DE PROTOXYDE DE FER, $FO,SO^2 = 68$ ou 850.

Ce sel est sans importance; mais il se produit quand on traite le fer par l'acide sulfureux en dissolution, opération à laquelle on a quelquefois recours par l'analyse des aciers et des fontes; il se forme en même temps de l'hyposulfite. Ce sel est peu soluble dans l'eau pure; il est plus soluble quand elle contient un excès d'acide sulfureux, et, celui-ci se dégageant pendant l'évaporation, le sulfite neutre cristallise en aiguilles verdâtres contenant 3 équivalents d'eau : il est insoluble dans l'alcool.

SULFITE DE SESQUIOXYDE, $F^2O^3,3SO^2 = 176$ ou 2200.

On obtient ce sel en traitant l'hydrate de sesquioxyde par l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau : on ne peut pas évaporer cette dissolution pour faire cristalliser ce sel, parce que l'ébullition le décompose en laissant déposer un sel basique dont la formule est $Fe^2O^3, SO^2 + 7\,HO$, qui alors est inaltérable même à l'air, insoluble dans l'eau, de couleur jaune-paille. On obtient un autre sulfite basique solide, en traitant sa dissolution aqueuse par l'alcool, qui le précipite en poudre blanche; il a pour formule $2\,(Fe^2O^3,3SO^2)$ et retient de l'eau que l'on ne peut dégager sans le décomposer.

HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO,S^2O^2 = 84$ ou 1050.

Ce sel est soluble, cristallisable en aiguilles verdâtres; on l'obtient en décomposant l'hyposulfite de baryte par le sulfate de fer; il est

Digitized by Google

sans importance autre que sa formation simultanée avec le sulfite quand on traite le fer par l'acide sulfureux à l'abri du contact de l'air.

Les séléniates, sélénites, tellurates et tellurites de fer sont sans intérêt et présentent les mêmes caractères que les sulfates et sulfites.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO,CO^2 = 58$ ou 725.

Le carbonate de fer se trouve dans la nature, et constitue l'un des meilleurs minerais quand il est cristallisé, ou au moins cristallin; on le nomme alors *fer spathique*. Ces cristaux sont quelquefois blancs, d'un éclat un peu nacré; mais souvent, sans avoir changé de forme, ils se sont transformés en oxyde brun-noirâtre ou seulement jaunâtre. L'oxyde de fer dans ce minéral est rarement seul; il est souvent accompagné de chaux, ou de magnésie, ou de protoxyde de manganèse, qui, étant isomorphe avec le protoxyde de fer, ne changent rien à la forme fondamentale des cristaux rhomboèdriques, présentant souvent les modifications les plus importantes de la chaux carbonatée; il n'y a qu'une modification légère dans les valeurs des angles. Ce sel se trouve souvent en dissolution dans les eaux ferrugineuses, au moyen de l'acide carbonique libre qui s'y trouve.

On trouve aussi dans les terrains houillers une variété de fer carbonaté qui est ordinairement sous forme de rognons disséminés dans des couches qui alternent avec celles de la houille : dans l'exploitation de Decazeville, cette variété n'est pas en rognons, mais en couches alternant de même avec la houille; et l'on y remarque un rapport constant entre les épaisseurs relatives des couches de houille et de fer carbonaté qui se suivent. Cette variété a été nommée *lithoïde*.

On prépare artificiellement le carbonate de fer, soit par double décomposition, soit en faisant agir de l'eau chargée d'acide carbonique sur de la limaille de fer bien décapée : il est en poudre d'un blanc verdâtre; il faut le laver avec de l'eau que l'on a fait bouillir assez longtemps pour en dégager l'air entièrement; le lavage se fait dans un flacon que l'on emplit complétement avec cette eau; on bouche hermétiquement le flacon : on laisse déposer; puis on enlève le bouchon que l'on remplace par un autre percé de deux trous à

Digitized by Google

l'un desquels est adapté un tube droit à entonnoir A (*fig.* 268), et à l'autre un tube B par lequel s'écoule l'eau déplacée que l'on reçoit dans un vase d'une capacité égale à peu près à celle du flacon; lorsqu'il est plein, on enlève ce bouchon, et l'on bouche de nouveau le flacon: on agite à plusieurs reprises; puis on laisse déposer encore pour laver par le même procédé jusqu'à ce que l'eau soit pure : on le jette alors sur un filtre; et, lorsqu'il est égoutté, on le presse entre plusieurs doubles de papier à filtre : on sèche dans le vide. Malgré ces précautions, il est presque impossible de l'avoir incolore. Ce sel n'est employé qu'en pharmacie; rarement on le prépare d'avance; dans ce cas, on le conserve dans des flacons remplis d'acide carbonique. Cette préparation, comme presque toutes celles qu'on obtient avec les sels de fer, sert pour le traitement de la chlorose et de la leucorrhée. On l'emploie en boisson, que l'on prépare au moment même, en dissolvant séparément des doses préparées de la manière suivante, d'après la formule de Menger :

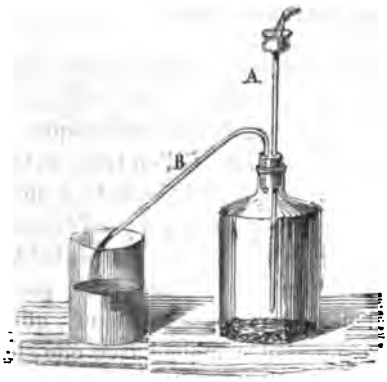


Fig. 268.

Sulfate de fer cristallisé en poudre. . . . . 2 grammes.
Sucre en poudre. . . . . 6 id.

On mêle parfaitement pour diviser en 12 paquets, étiquetés n° 1.

D'une autre part on prend : bicarbonate de soude en poudre. 2 gr.
Sucre en poudre. . . . . 6 id.

On mêle de même, et l'on en fait 12 autres paquets étiquetés n° 2.

Pour s'en servir, on dissout séparément un paquet de chacun de ces numéros dans une cuillerée d'eau; on mêle les deux dissolutions, que l'on boit aussitôt.

PILULES DE VALETTE.

On mêle : Sulfate de fer cristallisé pur. . . . 5
Carbonate de soude cristallisé. . . . 6
Miel blanc très-pur. 3

Digitized by Google

CARBONATE DE SESQUIOXYDE DE FER.

Ce sel se forme quand on verse un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de sesquioxyde; mais son existence est seulement momentanée; car, après quelques instants, l'acide carbonique se dégage; et il ne reste que le sesquioxyde hydraté. Si l'on verse un bicarbonate alcalin en dissolution sur du sesquioxyde hydraté, celui-ci se dissout, et produit un liquide jaune-rougeâtre, qui par l'évaporation n'abandonne pas d'hydrate de sesquioxyde : il est probable qu'il y a combinaison entre les deux carbonates; car on ne peut séparer l'oxyde de fer qu'en ajoutant de la potasse caustique, qui, s'emparant de l'acide carbonique qui était combiné avec elle, le met en liberté.

BORATE DE PROTOXYDE DE FER, $FeO,BO^3 = 70,9$ ou 896,15.

La combinaison de l'acide borique avec l'oxyde de fer est peu stable : ce sel, qui est insoluble, s'obtient par double décomposition; et quand on lave le précipité, l'eau entraîne en dissolution la presque totalité de l'acide borique.

BORATE DE SESQUIOXYDE.

Ce sel est insoluble comme le précédent, et s'obtient aussi par double décomposition : il est jaunâtre.

Ces deux combinaisons n'offrent aucun intérêt; mais il est nécessaire de savoir que ces sels peuvent se produire par la voie sèche, et que par la chaleur rouge ils fondent en un verre plus ou moins coloré : c'est pourquoi, dans les essais de minerais de fer, il faut avoir soin de n'élever la température au point de fondre le borax que l'on a pu employer comme fondant, qu'après la réduction complète de l'oxyde de fer.

SILICATE DE FER.

On trouve dans la nature un très-grand nombre de silicates de fer à l'état de proto ou de sesquioxydes, anhydres ou hydratés, purs ou combinés avec d'autres silicates, principalement avec ceux de chaux, de magnésie, de manganèse, de soude. Un grand nombre de silicates multiples, naturels, sont colorés par des quantités plus

Digitized by Google

ou moins considérables de silicate de fer au point quelquefois de pouvoir être traités comme minerais de fer; certains grenats, par exemple. Tous les silicates de fer ne peuvent pas être utilisés pour l'extraction du métal.

Il se forme toujours des silicates de fer dans les opérations métallurgiques au moyen desquelles on extrait ce métal dans les usines, et dans les laboratoires. On peut en préparer par la fusion avec les divers oxydes de ce métal, et reproduire même les silicates multiples que l'on trouve dans la nature.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE FER, $(FeO)^3,PO,PO^5$ — 153 ou 1912,5.

Ce phosphate ne se trouve pas dans la nature; il est insoluble dans l'eau, et s'obtient toujours par double décomposition en traitant la dissolution d'un sel de protoxyde de fer par une de phosphate de soude neutre, le précipité est d'un blanc grisâtre qui bleuit promptement à l'air. Chauffé au rouge blanc dans un creuset brasqué, il donne un phosphure en culot, gris, très-dur, prenant un éclat très-vif par le poli.

Si l'on se sert du phosphate basique de soude $(NaO)^3,PO^5$, on obtient le phosphate de fer correspondant $(FeO)^3,PO^5$ qui bleuit de même au contact de l'air en se transformant en phosphate basique d'oxyde salin.

PHOSPHATES DE SESQUIOXYDE DE FER.

On obtient par double décomposition un phosphate neutre et divers phosphates basiques. Ce sel se rencontre souvent dans quelques minerais de fer, principalement dans les fers oxydés limoneux, dans le fer carbonaté lithoïde; c'est la cause de la mauvaise qualité des fers qu'on extrait de ces minerais. Les phosphates naturels sont ordinairement produits par l'oxyde salin; quelquefois ils sont cristallisés : leur forme est un prisme rectangulaire, oblique : les cristaux sont transparents ou translucides, et contiennent de 26 à 28 pour 100 d'eau; la variété terreuse ressemble un peu au bleu de Prusse: on la nomme quelquefois bleu de Prusse natif. Il existe aussi un phosphate double de fer et de manganèse, qui est brun-rougeâtre. Une variété de fer phosphaté. qui est verdâtre, contient 9 pour 100 d'eau.

On les obtient dans les laboratoires par double décomposition.

Digitized by Google

Le phosphate basique a pour formule : $Fe^2O^3,PO^5,4HO$; il est blanc; quand on le chauffe au rouge, il perd son eau et devient brun.

ARSÉNIATE DE PROTOXYDE DE FER, $(FeO)^2, AsO^5 = 187$ ou 2337,5.

L'arséniate de protoxyde de fer est insoluble, blanc: exposé à l'air, il verdit rapidement en passant seulement à l'état d'arséniate d'oxyde salin; quand on le chauffe au rouge, il se décompose en acide arsénieux, qui se sublime, et en arséniate de sesquioxyde : on l'obtient par double décomposition; il est un peu soluble dans l'ammoniaque; sa dissolution est verte.

ARSÉNIATE DE SESQUIOXYDE DE FER.

On trouve dans la nature plusieurs arséniates basiques de peroxyde de fer; tous sont colorés en vert plus ou moins foncé; leur forme est le cube ou en dérive : tous contiennent de l'eau dont la proportion varie de 16 à 19 pour 100; on en trouve au Brésil et dans le Cornwall. Ces combinaisons sont insolubles; on les obtient artificiellement par double décomposition.

ARSÉNITE DE PROTOXYDE DE FER, $(FeO)^3,AsO^3 = 171$ ou 2137,5.

Ce sel est insoluble dans l'eau; on le prépare par double décomposition : en le lavant sur les filtres, il absorbe de l'oxygène et devient d'une couleur d'ocre; chauffé presque au rouge, il dégage de l'eau, puis de l'acide arsénieux : le résidu est en masse fondue, jaune d'ocre; il est un peu soluble dans l'ammoniaque.

ARSÉNITE DE SESQUIOXYDE DE FER, $(Fe^2O^3)^2,AsO^3 = 219$ ou 2737,5.

Cet arsénite, qui est insoluble dans l'eau, est jaune-rougeâtre : il s'obtient par double décomposition. Le précipité est gélatineux; il se réduit en masse compacte qui se fendille quand on le dessèche : la cassure en est brillante. Dans cet état, il contient 7 équivalents

Digitized by Google

ou 20,5 pour 100 d'eau ; on l'obtient aussi en faisant digérer de l'hydrate de peroxyde de fer avec une dissolution d'acide arsénieux.

C'est l'insolubilité de ce composé qui fait employer l'hydrate de sesquioxyde de fer comme antidote pour les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux : il est nécessaire de ne se servir que d'oxyde parfaitement exempt d'alcali qui formerait un arsénite soluble qui agirait comme poison, quoique avec monis d'énergie que l'acide arsénieux seul.

CYANURES DE FER.

L'histoire des cyanures de fer aurait pu être placée à la suite des combinaisons du carbone avec ce métal ou ses oxydes ; mais leur importance est si grande sous tous les rapports, et la connaissance des propriétés des divers sels de ce métal si nécessaire pour comprendre la théorie des réactions qui produisent ces composés, si nombreux et si complexes, que nous avons cru nécessaire de les reporter ici.

Le cyanogène se combine avec le fer dans les mêmes proportions que l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode ; ainsi il y a le protocyanure FeC^2N ou FeCy ; le sesquicyanure $2Fe,3(C^2N)$ ou Fe^2Cy^3 et le cyanure salin ou magnétique $3\ Fe,4(C^2N)$ ou Fe^3Cy^4.

PROTOCYANURE DE FER, FeCy = 54 ou 675.

Le protocyanure de fer est ou blanc ou jaunâtre ; insoluble dans l'eau, il s'altère ordinairement très-promptement au contact de l'air et devient bleu ; on peut l'obtenir en traitant un sel de protoxyde de fer par le cyanure de potassium : il en résulte un précipité blanc ; mais il retient toujours une quantité notable de cyanure de potassium, qu'on ne peut enlever par les lavages ; on l'obtient plus pur en mettant du blanc de Prusse récemment précipité et humide en digestion avec de l'acide sulfhydrique en dissolution dans un flacon bien bouché : la couleur bleue disparaît peu à peu. Le protocyanure obtenu par ces deux procédés se change rapidement en bleu de Prusse au contact de l'air ; mais, si l'on chauffe du cyanure double de fer et d'ammonium dans une cornue où l'on a fait passer un courant de gaz hydrogène pour chasser l'air qui remplit l'appareil, il se sublime du cyanure d'ammonium, et il reste du

Digitized by Google

protocyanure de fer en poudre d'un gris jaunâtre, qui ne s'altère pas de même à l'air.

Il est sans usage est composé de :

Fer.	51,85
Cyanogène.	48,15
	100,00

SESQUICYANURE DE FER, Fe^2CY^3 = 134 ou 1675.

On n'a pas obtenu ce composé à l'état solide ; il reste en dissolution dans l'eau : la liqueur est colorée en brun-jaunâtre foncé ; quand on évapore cette dissolution pour l'obtenir solide, il se colore en bleu en se transformant en cyanure salin.

CYANURE SALIN.

Le cyanure n'est pas toujours de la même composition ; sa formule peut, dans certains cas, être représentée par Fe^3Cy^4, mais, dans d'autres, par la formule Fe^7Cy^9 : la première formule se décompose en $Fe\,Cy + Fe^2\,Cy^3$, composition analogue à celle de l'oxyde magnétique ; la seconde se dédouble en $3\,(Fe, Cy) + 2\,(Fe^2, Cy^3)$. Ces deux rapports ne sont certainement pas les seuls dans lesquels les deux cyanures de fer se combinent. Le premier est de couleur verte, et s'obtient par l'action du chlore en excès dans une dissolution de ferrocyanure rouge ; il se dépose sous forme d'une poudre d'un vert ale ; on décante la liqueur, et l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre une petite quantité de sesquioxyde de fer qui y est mélangé ; il contient 4 équivalents d'eau : sa formule devient alors Fe^3Cy^4, 4 HO ; quand on le chauffe à environ + 200°, il se décompose en perdant du cyanogène ; il reste du bleu de Prusse de la formule Fe^7Cy^9. La même transformation s'opère sous l'influence de la lumière. Le bleu de Prusse ne se prépare pas au moyen de ces transformations ; pour décrire ses préparations industrielles, il est nécessaire de connaître les combinaisons que les deux autres cyanures de fer produisent en s'unissant au cyanure d'hydrogène ou acide cyanhydrique et aux cyanures des autres métaux.

Les proto et sesquicyanure de fer se combinent avec l'acide cyanhydrique : les combinaisons nouvelles se comportent comme de véritables acides ; leurs dénominations sont formées plus commo-

Digitized by Google

dément au moyen de la nomenclature de Berzélius, et l'on désigne celui qui est produit par le protocyanure sous le nom d'acide *ferrocyanhydrique*, et celui qui provient du sesquicyanure sous celui d'acide *ferricyanhydrique*.

ACIDE FERROCYANYDRIQUE, 2 HCy + Fe Cy ou H^2, Fe Cy^3 = 108 ou 1350.

Cet acide a été découvert par Porrett : il est solide, cristallisable en petits prismes incolores; on l'obtient aussi en paillettes blanches, nacrées; les cristaux contiennent 1 équivalent ou 8,4 pour 100 d'eau : il a une saveur acide; il rougit le papier bleu de tournesol; il est très-soluble dans l'eau; sa dissolution ne s'altère pas, quand on la conserve à l'abri du contact de l'air : il est soluble dans l'alcool, mais non dans l'éther, qui le précipite de ses dissolutions aqueuse et alcoolique; ce qui donne un moyen facile de le purifier. Les cristaux absorbent l'humidité de l'air; et, à ce double contact, l'acide se décompose en dégageant de l'acide cyanhydrique; il reste du bleu de Prusse. Quand on le chauffe un peu au-dessus de + 100°, il donne de l'acide cyanhydrique et du protocyanure de fer : si l'on chauffe brusquement, la décomposition est complète; il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque qui se sublime dans la cornue; il reste un carbure de fer. La dissolution, soumise pendant un peu de temps à l'ébullition, laisse dégager de l'acide cyanhydrique et déposer du protocyanure de fer. Il décompose les carbonates avec effervescence.

On obtient cet acide par plusieurs procédés; le plus certain est dû à M. Passelt : il dissout le ferrocyanure de potassium jaune; ou ferrocyanure, dans de l'eau; il fait bouillir pour chasser complétement l'air, puis laisse refroidir. D'un autre coté, il fait bouillir de l'acide chlorhydrique pour le purger également, puis il mêle les deux liqueurs froides dans un flacon. La quantité d'acide doit être suffisante pour former seulement du chlorure de potassium, et on ajoute quelques gouttes d'éther : on bouche et l'on agite pour dissoudre l'éther. On voit bientôt l'acide ferrocyanhydrique se déposer en écailles nacrées. Pour purifier le produit on le filtre; il se dissout dans l'alcool : on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, qui produit du sulfate de potasse,

Digitized by Google

s'il est resté un peu de potasse, ce sulfate se dépose : on filtre de nouveau ; on distille les deux tiers de l'alcool, et dans la liqueur sirupeuse qui reste, on verse un peu d'éther. Quand elle est refroidie, l'acide ferrocyanhydrique se précipite alors pur en poudre blanche, que l'on reçoit sur un filtre, pour le laver avec de l'alcool éthéré pur ; on le presse entre plusieurs doubles de papier à filtre, et l'on achève de le sécher dans le vide. Il y a d'autres procédés pour préparer cet acide ; celui que nous donnons étant le plus certain, nous passerons les autres sous silence.

Nous avons représenté ce composé par deux formules ; elles représentent les deux manières dont on considère la constitution de ce corps. Selon Porrett et quelques chimistes, c'est une combinaison de 2 équivalents d'acide cyanhydrique avec 1 de protocyanure de fer. Selon Gay-Lussac c'est la combinaison de 2 équivalents d'hydrogène avec 1 équivalent d'un radical plus complexe que le cyanogène et que l'on nomme *ferro-cyanogène*, dont la formule est $Fe\ Cy^3$. Cette dernière opinion est plus généralement adoptée. Chacune d'elles est fondée sur des réactions, dont l'une, qui a été citée, appuie l'opinion de Porrett : c'est la transformation de ce corps, par la chaleur, en 2 équivalents d'acide cyanhydrique qui se dégagent et 1 de protocyanure de fer qui reste ; cette espèce de preuve est plus spécieuse que réelle. Beaucoup de composés sont dans le cas de se dédoubler ainsi par certaines influences, sans que pour cela on en conclue que le corps était composé des produits du dédoublement.

La seconde hypothèse est beaucoup plus certainement confirmée par la réaction que produisent les oxydes métalliques au contact de cet acide. En effet, si, sur 1 équivalent de cet acide H^2, $Fe\ Cy^3$, on fait agir 2 équivalents d'un monoxyde métallique quelconque, représenté par la formule Mo, on a H^2, $Fe\ Cy^3 + 2MO = M^2$, $Fe\ Cy^3 + 2HO$ réaction dans laquelle les 2 équivalents de métal se substituent aux 2 équivalents d'hydrogène. Il est vrai que l'on pourrait traduire aussi facilement la réaction avec l'autre formule, de la manière suivante : $2\ HCy + Fe\ Cy + 2\ MO = 2\ MCy + Fe\ Cy + 2HO$, qui représenterait la combinaison de deux cyanures simplement ; mais alors, comme dans tous les sels doubles, les propriétés carastéristiques ne devraient pas disparaître ; et ici c'est tout à fait différent : les propriétés de ces composés ne sont pas du tout celles des cyanures, comme on le verra plus loin. Il est composé de :

Digitized by Google

Hydrogène. . .	1,85	ou	Acide cyanhydrique	50,48
Fer	24,07		Protocyanure de fer	49,52
Cyanogène. . .	74,08			100,00
	100,00			

ACIDE FERRICYANHYDRIQUE, $3HCy + Fe^4 Cy^3$ ou $H^3 Fe^2 Cy^6 = 215$ ou 2687,5.

L'acide ferricyanhydrique est cristallisable, les cristaux sont jaune-rougeâtre : il est soluble dans l'eau ; la dissolution est jaune quand elle est étendue, brune quand elle est concentrée : sa saveur est acide, puis astringente ; il rougit le papier bleu de tournesol, décompose les carbonates avec effervescence. Il est soluble dans l'alcool : cette solution se décompose à la lumière en produisant de l'acide cyanhydrique et du bleu de Prusse.

On prépare cet acide en traitant le ferrocyanure rouge de potassium (ferricyanure de potassium), en dissolution par l'acide hydrofluosilicique ou par l'acide tartrique ; mais il est préférable de traiter le ferricyanure de plomb, $3Pb\,Cy + Fe^2 Cy^3$, en suspension dans l'eau par l'acide sulfhydrique ; il se forme du sulfure de plomb insoluble et l'acide ferricyanhydrique qui reste en dissolution ; $3\,Pb\,Cy + Fe^2 Cy^3 + 3HS = 3HCy + Fe^2 Cy^3 + PbS$. On sépare le sulfure de plomb par la filtration, et l'on évapore la dissolution dans le vide. Cet acide est composé de :

Hydrogène.	1,39	ou	Acide cyanhydrique . .	36,67
Fer	26,05		Sesquicyanure de fer. .	63,33
Cyanogène.	72,56			100,00
	100,00			

CYANURES DOUBLES DE FER. FERROCYANURES.

Ces combinaisons existent pour les deux cyanures de fer : le cyanure de l'autre métal est dans les mêmes proportions que l'acide cyanhydrique pour les deux acides dont nous venons de parler ; mais on doit les considérer, ainsi qu'on vient de le dire pour les acides, comme les combinaisons d'un métal avec des radicaux complexes contenant des proportions différentes de fer et de cyanogène. Nous adopterons les noms de *ferrocyanures* pour ceux dans lesquels le

Digitized by Google

fer est à l'état de protocyanure, en les considérant comme cyanures doubles et *ferricyanures*, le fer étant sesquicyanuré.

Les ferrocyanures sont représentés par les formules $2(MCy) + FeCy$ ou $2M + FeCy^3$; les ferricyanures, par les suivantes : $3MCy + Fe^2 Cy^3$ ou $M^3, Fe^2 Cy^6$. Toutes ces combinaisons n'ont pas la même importance, mais beaucoup d'entre elles servent par leurs couleurs à caractériser chaque métal. Ils ont une grande stabilité, caractère que ne présenteraient pas ces corps s'ils étaient seulement des cyanures doubles.

Les plus importants sont ceux qui sont produits par le potassium; et ce sont les seuls qui, avec le bleu de Prusse, seront traités en détail.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES FERROCYANURES.

Les ferrocyanures des métaux alcalins et alcalinoterreux sont seuls solubles dans l'eau; leurs dissolutions sont toutes jaunes ou jaunâtres; ils sont inodores, inaltérables à l'air. Ceux de tous les autres métaux sont insolubles dans l'eau, et présentent des couleurs souvent très-remarquables, et qui, dans les analyses, peuvent servir à les caractériser.

Chauffés en vase clos, ils se décomposent tous; ceux des métaux alcalins, en cyanures alcalins, en bicarbures de fer et nitrogène. Ceux des dernières sections dégagent du cyanogène, du nitrogène; il reste un mélange de métal et de bicarbure de fer.

Les ferrocyanures, insolubles dans l'eau, sont souvent solubles dans la dissolution des ferrocyanures alcalins : quelques-unes de ces dissolutions sont employées pour opérer le dépôt des métaux les uns sur les autres en couche adhérente et continue; les dissolutions sont souvent peu colorées.

Les acides énergiques les décomposent en général, même à froid, en dégageant de l'acide ferrocyanhydrique : l'acide sulfurique concentré peut cependant former, avec quelques-uns, des combinaisons qui sont quelquefois solubles, et les dissolutions sont incolores : si l'on ajoute une grande quantité d'eau, le ferrocyanure se dépose quand il est insoluble; il se décompose s'il est soluble : la dissolution contient de l'acide ferrocyanhydrique. Ceux qui ne sont pas solubles dans l'acide sulfurique concentré se combinent cependant avec lui; ils se tuméfient, et prennent l'apparence de l'empois.

Les ferrocyanures solubles peuvent se combiner entre eux et

Digitized by Google

avec ceux qui sont insolubles; la combinaison des cyanures solubles ne s'opère que dans les dissolutions concentrées, au moins d'une manière visible; car les nouveaux sels qui se forment sont en général moins solubles que les sels pris isolément; et l'on voit des dépôts cristallins se produire, qui pourraient tromper en faisant supposer la présence de métaux autres que ceux de la première section.

Les ferrocyanures se combinent aussi avec les chlorures, et souvent dans la fabrication du ferrocyanure de potassium on trouve des cristaux composés de ferrocyanure et de chlorure du même métal; le ferrocyanure d'ammonium, entre autres, forme avec le chlorure d'ammonium un composé qui donne des cristaux volumineux, jaunes.

FERROCYANURE DE POTASSIUM, 2KO, Cy + Fe Cy ou K^2, Cy^3 Fe = 184,4 ou 2205.

Le ferrocyanure de potassium est généralement nommé *prussiate de potasse*, et quelquefois prussiate jaune, pour le distinguer du ferricyanure, qui est rouge.

Ce sel cristallise en gros cristaux, qui sont des prismes à 4 pans, tronqués sur les arêtes et les angles des bases, d'une belle couleur jaune-citron, qui contiennent 3 équivalents ou 12,8 pour 100 d'eau : leur formule est K^2, Cy^3 Fe, 3 HO; sa saveur est légèrement amère. Ce sel est très-soluble : 100 parties d'eau en dissolvent 26 à + 10°, et 50 à la température de l'ébullition. Les cristaux, placés dans le vide sec, perdent leur eau de cristallisation sans se déformer, mais ils perdent en partie leur couleur; ce sel est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe à une température modérée, il perd de même son eau; si l'on chauffe au rouge, il se décompose en partie en dégageant du nitrogène; si, avant de chauffer au rouge, on a éliminé l'eau, la masse fond et se sépare en un sel bien fondu incolore, qui est du cyanure de potassium; au fond du creuset se trouve une masse brun-noirâtre, qui est un carbure de fer très-riche en carbone, dont la formule est Fe C^2. La décomposition ne s'opère facilement et complétement qu'en chauffant au rouge-blanc. Les acides énergiques le décomposent, ils se combinent avec le potassium; le cyanogène mis en liberté se combine avec une partie du protocyanure de fer pour former du bleu de Prusse; l'acide nitrique et le chlore le changent en ferricyanure; l'acide sulfhydrique,

Digitized by Google

les oxydes et les sulfures alcalins sont sans action sur ce sel. Le ferrocyanure de potassium n'est pas vénéneux ; il est légèrement purgatif.

On prépare ce sel dans les laboratoires en traitant le bleu de Prusse pur, réduit en poudre fine, par la potasse caustique ou carbonatée en dissolution bouillante. Le sesquicyanure de fer est décomposé par la potasse, qui cède son oxygène au fer dont le cyanogène se combine avec le potassium. Le bleu de Prusse du commerce contient toujours de l'alumine : on doit le traiter préalablement par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui dissout cette base ; puis on lave à grande eau avant de traiter par la potasse.

Dans les arts on prépare ce sel en grande quantité au moyen de 100 de carbonate de potasse, et de 75 de charbon animal préparé avec des matières ne contenant pas du phosphate de chaux en quantité notable, comme de la corne, du vieux cuir de chaussure, du sang ou de la chair desséchée. La préparation de ce charbon s'opère à vase clos, et est liée à la fabrication de sels ammoniacaux ; il contient une grande proportion de nitrogène.

L'opération se fait dans des chaudières de fonte peu profondes, dans lesquelles plonge la flamme du four à réverbère au moyen duquel on les chauffe. Ces chaudières forment la sole du fourneau. On y fond 100 kilog. de carbonate de potasse ; lorsque la fusion est achevée, on y projette par petites parties le charbon animal pulvérisé, la réaction s'opère avec une vive effervescence, et l'on attend qu'elle soit terminée pour en ajouter une nouvelle quantité ; on brasse continuellement la masse fondue avec un ringard de fer pour activer la réaction ; souvent on ajoute au charbon 4 pour 100 de limaille de fer : sans cela, la chaudière et le ringard seraient trop promptement rongés pendant la réaction. Pendant l'opération, il se dégage une grande quantité de gaz contenant du potassium ; ils brûlent avec une flamme vive.

Lorsque l'opération, qui dure environ 6 heures, est terminée, on retire la matière, qui est en fusion pâteuse, avec des cuillers de fer pour la placer dans une autre chaudière, afin de la traiter par l'eau bouillante après l'avoir grossièrement concassée ; on laisse déposer pour décanter et laver de nouveau une seconde fois ; il est préférable de faire un lessivage méthodique. Les dissolutions sont concentrées à une température qui ne doit pas dépasser + 95°, jusqu'à ce qu'elle marque 30° $\frac{1}{2}$ au pèse-sel ; ce qui correspond à une densité de 1,27 ; on laisse reposer, et l'on verse dans des cristallisoirs. Au bout de

Digitized by Google

quelques jours on décante l'eau mère que l'on concentre de nouveau en chauffant de même à + 95° au maximum, et l'on porte la densité à 1,49 ou 47° de l'aréomètre; cette densité plus grande est nécessaire, parce que la liqueur contient des sels étrangers, et qu'autrement on n'aurait pas de cristaux. Cette seconde eau mère sert pour une nouvelle opération : pour cela on l'évapore à siccité, et l'on s'en sert comme de la potasse. On fait un troisième lavage de la matière non dissoute; les eaux qui en proviennent servent pour une autre opération.

Le sel ainsi obtenu est impur; il contient principalement du sulfate de potasse et un peu de carbonate. On doit redissoudre ces cristaux dans deux fois et demi leur poids d'eau bouillante, et on laisse refroidir lentement : on obtient ainsi des cristaux très-volumineux. Dans cet état, le sel est assez pur pour les arts, mais pas assez pour être employé comme réactif dans les analyses. On le purifie en traitant leur dissolution par de l'acétate de baryte, qui donne du sulfate de baryte et de l'acétate de potasse. Le sulfate de baryte insoluble est séparé par filtration, on concentre la liqueur, et l'on ajoute de l'alcool qui précipite le ferrocyanure et retient l'acétate en dissolution; on reçoit le ferrocyanure sur un filtre, et on le lave avec de l'alcool : le ferrocyanure ainsi précipité est sous forme d'écailles carrées.

MM. Possoz et Boissier sont parvenus à fabriquer le ferrocyanure de potassium au moyen du charbon potassé et du nitrogène de l'air. La fabrication est montée en grand à Newcastle. On obtient directement ainsi du cyanure de potassium, que l'on convertit en ferrocyanure en y ajoutant du carbonate de fer en poudre.

C'est le charbon de bois qui seul peut servir à cette fabrication; on le pénètre d'une dissolution concentrée de potasse, et l'on dessèche complétement : pour 100 kilogrammes de charbon, il faut 15 kilogrammes de potasse d'Amérique.

L'air qui doit réagir traverse du coke incandescent qui le porte à une très-haute température, nécessaire au succès de l'opération, et produit en même temps de l'oxyde de carbone; de cette manière l'oxygène ne peut plus avoir d'action sur le charbon potassé; le nitrogène seul réagit et produit le cyanure; le charbon potassé est d'ailleurs placé dans des carneaux en briques chauffés au rouge-orange.

La transformation de la potasse en cyanure dure 6 heures. Quand on retire le charbon potassé, on le met dans une chaudière avec de l'eau et du carbonate de fer en poudre (c'est la variété fer spathique).

Digitized by Google

On décante ou filtre les lessives, et on les concentre comme dans l'autre procédé. Les eaux mères contiennent du carbonate de potasse qui sert pour de nouveau charbon; et les charbons lessivés rentrent aussi dans la fabrication. M. Possoz obtient ainsi le ferrocyanure de potassium au prix de 1f 86c ½ le kilogramme.

Le ferrrocyanure de potassium étant souvent employé dans les analyses qualitatives, nous allons indiquer les couleurs des précipités qu'il forme dans les dissolutions salines des divers métaux. L'aluminium et le glucinium ne sont pas précipités.

Précipités blancs ne s'altérant pas à l'air ni à la lumière.

Yttrium.	Antimoine.
Cérium.	Bismuth.
Étain.	Or.
Cadmium.	

Précipités blancs s'altérant à l'air et à la lumière.

Protoxyde de fer.	bleuit à l'air.
Oxyde de mercure. . . .	se décompose rapidement et produit du bleu de Prusse.
Argent.	bleuit à l'air et à la lumière.

Précipité blanc-jaunâtre ou jaune.

Zirconium.	jaune-serin ou blanc.
Vanadium.	jaune-citron verdâtre.
Plomb.	blanc jaunâtre.

Précipités verts.

Cobalt.	vert d'herbe.
Nickel.	vert-pomme clair.
Chrome.	vert grisâtre.
Palladium.	vert-olive.

Précipités bleus.

Sesquioxyde de fer.

Précipités rouges.

Urane.	rouge-sang.

Digitized by Google

Titane. . . . . brun-rouge.
Protoxyde de cuivre CuO rouge cramoisi.

Précipité brun.

Molybdène.

Le ferrocyanure de potassium est employé dans les arts pour la fabrication du bleu de Prusse, la dorure, l'argenture, etc.; la teinture en bleu dit de France; la fabrication du cyanure et du ferricyanure de potassium.

Dans les laboratoires, il sert à préparer l'urée artificielle par le procédé de M. Liebig, l'acide cyanhydrique médical, le cyanure de mercure, etc.

FERROCYANURE DE SODIUM, 2 Na, Cy + Fe Cy ou Na^2, Cy^3 Fe = 152 ou 2249,4.

Le sodium forme un ferrocyanure qui cristallise en prismes à 4 pans; ils contiennent 12 équivalents ou 41.54 pour 100 d'eau; la formule devient Na^2, Cy^3 Fe, 12 HO : ces cristaux sont efflorescents; ils sont extrêmement solubles dans l'eau; 100 parties d'eau en dissolvent 23 à la température ordinaire, et beaucoup plus à l'ébullition. Ce composé présente les mêmes propriétés que le ferrocyanure de potassium; on préfère préparer ce dernier en grand, parce que, sa cristallisation étant plus facile, on le purifie plus aisément; et en outre il contient beaucoup moins d'eau; il pourrait d'ailleurs être employé aux mêmes usages. Il est composé de :

Sodium. . . .	30,26	ou	Cyanure de sodium. .	64,47
Cyanogène. .	51,32		Protocyanure de fer. .	35,53
Fer.	18,42			
	100,00			100,00

FERROCYANURE D'AMMONIUM OU FERROCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE 2 (Na H^3, H Cy) + Fe Cy, ou (N H^4)^2, Cy^3, Fe 124 ou 1550.

Ce sel est peu stable; il est soluble dans l'eau : cette dissolution se décompose quand on l'évapore au contact de l'air : il se dégage du cyanure d'ammonium, et il se dépose du protocyanure de fer, qui se transforme bientôt en bleu de Prusse : il est insoluble dans l'alcool.

Digitized by Google

On le prépare, soit en saturant l'acide ferrocyanhydrique par l'ammoniaque, soit en faisant digérer du bleu de Prusse dans de l'ammoniaque en excès. Par l'évaporation spontanée il cristallise en octaèdres ordinairement jaune-paille et quelquefois verdâtres : les cristaux contiennent un équivalent ou 7,25 pour 100 d'eau. La formule devient $(NH^4)^2$, Cy^3 Fe, HO; il se combine avec le chlorure d'ammonium. Il est composé de :

Ammonium. .	14,51	ou	Cyanure d'ammonium. .	56,65
Cyanogène. .	62,91		Protocyanure de fer. . .	43,55
Fer.	22,58			100,00
	100,00			

Les ferrocyanures de barrium, strontium, calcium et magnésium sont solubles et cristallisables : les cristaux sont tous hydratés; celui de barium contient 6 équivalents d'eau; celui de strontium, 15, celui de calcium, 12, et enfin celui de magnésium 10 : ils se combinent facilement avec les ferrocyanures de potassium et de sodium, et sont sans usage et sans importance. On obtient ces quatre sels en traitant le bleu de Prusse par ces bases hydratées.

FERRICYANURE DE POTASSIUM, 3 K Cy + Fe^2 Cy^3 ou K^3, Cy^6 Fe^2 = 329 ou 190.

Ce sel cristallise en beaux cristaux prismatiques rouge-rubis, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; 100 parties d'eau en dissolvent 26,32 à froid. Il est un peu soluble dans l'alcool, qui le précipite cependant de sa dissolution concentrée sous forme de petits cristaux brun-rouge. On peut néanmoins se servir de l'alcool pour le séparer du ferrocyanure, quand ces deux composés sont mélangés. Si l'on chauffe ce sel dans la flamme d'une bougie, il brûle et lance des étincelles de fer : ce résultat est dû à la décomposition qui s'opère par la chaleur; il se dégage du cyanogène qui brûle, du nitrogène et un peu de carbure de fer : le cyanogène produit la flamme; le carbure de fer, les étincelles. L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec ce sel en poudre, se colore en jaune et en dissout une partie, la masse devient visqueuse à la longue; si l'on chauffe, il se dégage de l'oxyde de carbone. Si l'on fait passer du gaz sulfhydrique à travers la dissolution de ce sel, il se précipite du soufre et du cyanure de fer; il reste du ferrocyanure en dissolution, et il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Digitized by Google

On obtient cette combinaison par plusieurs procédés : le seul qui soit pratiqué en grand est dû à M. Gmelin; il consiste à traiter une dissolution de ferrocyanure de potassium par du chlore en quantité convenable pour saturer le quart du potassium, 2 ($K^2 Cy^3 Fe$) ou $K^4, Cy^6, Fe^2 + Cl = K Cl + K^3, Cy^6 Fe^2$. Il est difficile d'arriver à faire cette saturation exactement, surtout en grand; pour que l'opération réussisse, il faut que la liqueur soit constamment agitée pendant le dégagement du chlorure, parce que, sans cette précaution, une portion de la dissolution pourrait recevoir un excès de chlore qui décomposerait le sel. On doit essayer de temps en temps la liqueur avec une dissolution d'un sel de sesquioxyde de fer parfaitement exempt de sel de protoxyde, et cesser dès qu'il ne se précipite plus de bleu de Prusse. Si la dissolution était très-étendue, on reconnaîtrait facilement quand la transformation est achevée, parce qu'à ce moment elle devient rouge, de verte qu'elle était; mais cette manière d'opérer ne serait pas praticable en grand, à cause des frais d'évaporation qui en résulteraient; il vaut donc mieux avoir recours à l'essai par un sel de peroxyde de fer.

On éviterait ces tâtonnements en faisant passer à travers la dissolution la quantité exacte de chlore qui est nécessaire; ce qui serait assez facile connaissant le titre de peroxyde de manganèse dont on disposerait : pour 2 équivalents de prussiate cristallisé, à 3 équivalents d'eau et pesant 422gr,8, il faudrait 1 seul équivalent de chlore qui serait fourni par 1 équivalent de bioxyde de manganèse pesant 45gr6; c'est-à-dire que pour 100 kilogr. de ferrocyanure de potassium cristallisé il faudrait 10 kilogrammes 785 grammes de peroxyde de manganèse pur ou marquant 100° à l'essai chlorométrique; ce qui ne se rencontre jamais dans le commerce : le titre du manganèse indiquerait la proportion que l'on en devrait prendre, si le titre était 50°, il faudrait 21 kilogr. 570 gram.; s'il était à 80°, il en faudrait 13 kilog. 481 gram. : en d'autre termes, la quantité à prendre serait en raison inverse du titre. De cette manière, en conduisant l'opération lentement, en agitant continuellement, le fabricant arriverait toujours, à coup sûr, à la saturation exacte, et n'éprouverait pas de perte il faudrait en outre, pour réussir, saturer le carbonate de potasse que le sel pourrait contenir au moyen de l'acide sulfurique, avant de faire agir le chlore.

Les cristaux que l'on obtient par la concentration de la liqueur sont de longues aiguilles qui sont d'un jaune rougeâtre et offrent un éclat métallique : en dissolvant de nouveau ces cristaux et concen-

Digitized by Google

trant, on obtient des cristaux volumineux d'un rouge rubis. Le ferricyanure de potassium est employé dans la teinture pour les bleus de France; dans les laboratoires il sert comme réactif : il peut, en effet, déceler la présence de la plus faible trace d'un sel de protoxyde de fer qu'il précipite en bleu, tandis qu'il est sans action sur les sels de sesquioxyde de ce métal; il sert encore à caractériser quelques métaux par la couleur des précipités qu'il forme et que nous devons signaler :

Manganèse.	gris-brunâtre.
Protoxyde de fer.	bleu.
Zinc.	jaune-orangé.
Nickel.	gris-brunâtre foncé.
Cobalt.	brun-rougeâtre foncé.
Urane.	brun-rougeâtre.
Bismuth.	brun-jaunâtre.
Étain.	blanc.
Cuivre.	brun-jaunâtre sale.
Titane.	jaune-brunâtre.
Mercure.	jaune.
Argent.	jaune-orangé.

Il est composé de :

Potassium. .	35,68	ou	Cyanure de potassium. .	59,34
Cyanogène. .	47,32		Sesquicyanure de fer. .	40,66
Fer.	17,00			
	100,00			100,00

BLEU DE PRUSSE, $3\,Fe\,Cy + 2\,Fe^2\,Cy^3$.

La formule du bleu de Prusse, supposé normal, ne doit pas représenter la composition ni la constitution de tous les produits analogues que l'on trouve dans le commerce et que l'on prépare dans les laboratoires, abstraction faite des quantités plus ou moins grandes d'alumine que l'on a pu y ajouter : quelques-uns se dissolvent, en effet, avec une grande facilité dans l'acide oxalique; d'autres, au contraire, s'y mettent en suspension et prennent seulement par leur trituration avec cet acide une ténuité telle qu'ils passent à

Digitized by Google

travers les filtres; mais, après quelques jours de repos, le bleu se dépose et la liqueur est incolore.

On suit au moins trois procédés pour préparer le bleu de Prusse : 1° on traite le sulfate de protoxyde de fer par le ferrocyanure de potassium, et on laisse le dépôt blanchâtre exposé à l'air, où il ne tarde pas à verdir, puis devenir de plus en plus bleu. Dans cette transformation une partie du fer absorbe l'oxygène de l'air, et l'on a un mélange d'oxyde de fer et de bleu de Prusse que l'on nomme quelquefois *bleu de Prusse basique* : la réaction s'opère sur 9 équivalents de protocyanure de fer, dont 2 équivalents de fer passent à l'état de sesquioxyde $9\ Fe\ Cy$ ou $Fe^9\ Cy^9 + O^3 = Fe^2\ O^3 + Fe^7\ Cy^9$ ou $Fe^2\ O^3 + 3\ Fe\ Cy + 2\ Fe^2\ Cy^3$. La présence de ce sesquioxyde de fer altère nécessairement la couleur ; c'est pourquoi l'on doit traiter ce bleu par l'acide chlorhydrique. Quand une fois la transformation est achevée, cet acide forme du chlorure de fer qui reste en dissolution; on facilite cette réaction par la chaleur au besoin, et le bleu prend alors une teinte beaucoup plus vive.

Il n'est pas indifférent, dans cette fabrication, de verser la dissolution de ferrocyanure dans celle de fer, ou celle de ce dernier dans le prussiate; comme il est nécessaire de conserver une certaine quantité de sel de fer en excès, on ajoute successivement la dissolution de prussiate dans celle de sulfate de fer; plusieurs circonstances contribuent à faire varier la nuance du bleu que l'on obtient et qui peut être plus ou moins franc de ton, tirant tantôt sur le violet, tantôt sur le vert : les quantités d'eau dans lesquelles les deux sels sont dissous influent et sur la nuance et sur la ténuité du précipité, qui est importante pour obtenir ensuite un broyage facile et parfait sans présenter de grains.

On évite la formation du bleu de Prusse basique en se servant d'un sel de sesquioxyde de fer. Dans ce cas, lorsqu'on ajoute le ferrocyanure de potassium, il se produit du sesquicyanure de fer qui se précipite en même temps que le protocyanure qui entre dans la composition du prussiate de potasse; et l'on obtient ainsi immédiatement un précipité bleu : les proportions convenables sont 3 équivalents de ferrocyanure de potassium et 2 d'un sel de sesquioxyde de fer, $3\ (Fe\ Cy + 2\ K\ Cy) + 2\ Fe^2\ Cl^3 = 3\ Fe\ Cy + 2\ Fe^2\ Cy^3 + 6\ K\ Cl$, ou 100 de sesquichlorure de fer, ou plutôt le sesquichlorure produit 34,5 de fer et 194,7 de ferrocyanure cristallisé.

M. Liebig conseille de dissoudre 11 parties de protosulfate de fer et de partager cette dissolution en deux parties égales, à l'une des-

Digitized by Google

quelles on ajoute d'abord 2 parties d'acide chlorhydrique; puis une dissolution d'hypochlorite de chaux en quantité suffisante pour le transformer en sulfate de sesquioxyde; on y ajoute alors la portion de dissolution réservée; ce qui donne un mélange de sel de proto et de sesquioxyde, on y verse alors la dissolution de 10 parties de ferrocyanure cristallisé.

C'est généralement en traitant les sels de peroxyde de fer par le ferrocyanure de potassium qu'on prépare le bleu de Prusse. La nuance n'est pas la même avec les différents sels, quelques fabricants préfèrent employer le nitrate qui donne une couleur plus riche.

On obtient aussi le bleu de Prusse en traitant un sel de protoxyde de fer par une dissolution de ferricyanure de potassium, qui donne une réaction du même genre que celle du ferrocyanure sur un sel de sesquioxyde de fer; mais dans ce cas c'est le sel de fer qui donne le protocyanure de fer, et le ferricyanure de potassium qui cède le sesquicyanure; le bleu que donne ce procédé n'a pas la même composition, quoique sa nuance soit belle. Ce procédé étant plus coûteux, en raison du prix du ferricyanure, on ne s'en sert pas généralement si ce n'est dans les laboratoires. Cependant dans la teinture en bleu de France on en ajoute toujours une petite quantité au ferrocyanure, pour éviter une nuance verdâtre qui se produit souvent quand on ne prend pas cette précaution.

Le bleu de Prusse est employé dans la peinture, la teinture et la fabrication des papiers peints : on en introduit aussi dans les pâtes de papier que l'on veut colorer en bleu; on préfère souvent employer l'outre-mer artificiel, qui est livré au commerce à des prix peu élevés, et ne s'altère pas à la lumière comme le bleu de Prusse, qui disparaît presque entièrement sous l'influence de la lumière solaire; la couleur reparaît, il est vrai, au bout d'un certain temps, quand on place les objets dans l'obscurité, mais moins intense, parce qu'une partie du cyanogène s'est dégagée à l'état d'acide cyanhydrique, et le fer qui était combiné avec lui passe à l'état d'oxyde.

L'acide nitrique ne le décompose qu'à la température de l'ébullition : l'acide chlorhydrique concentré le décompose; il réagit seulement sur le sesquicyanure qu'il dissout en produisant du sesquichlorure et de l'acide cyanhydrique, le protocyanure reste intact et blanc. Les alcalis caustiques, potasse ou soude, le détruisent instantanément en s'emparant du cyanogène et cédant leur oxygène au fer :

Digitized by Google

l'ammoniaque ne le décompose que difficilement; les carbonates de potasse et de soude le décomposent aussi, surtout à la température de l'ébullition. La baryte, la strontiane, la chaux, le décomposent à la longue. Dans tous les cas il se forme du sesquioxyde de fer, un cyanure alcalin ou alcalino-terreux qui produit un ferrocyanure en se combinant avec le protocyanure qui n'est pas détruit. Le fer, le zinc, l'étain, en limaille, introduits dans des flacons pleins d'eau tenant le bleu de Prusse en suspension et que l'on bouche, le décomposent par l'agitation en le réduisant à l'état de protocyanure. L'oxyde de mercure décompose aussi le bleu de Prusse mis en suspension dans l'eau bouillante. Le mercure cède son oxygène à une portion du fer : il se forme du cyanure de mercure soluble et un résidu brun, insoluble, qui, bien que contenant du cyanogène, n'est pas décomposable par l'oxyde de mercure qui est mis en excès pour cette opération. Ce résidu brun, traité par un peu d'acide chlorhydrique, produit du bleu de Prusse, ce qui démontre évidemment la présence du cyanogène dans ce résidu.

Le bleu de Prusse ordinaire est insoluble dans l'eau pure; mais, ainsi que nous l'avons dit quelquefois, il est soluble quand on le broie avec le sixième de son poids d'acide oxalique cristallisé : il faut que le bleu de Prusse soit pur; et, si l'on fait l'expérience avec celui du commerce qui contient ordinairement de l'alumine, il faut dissoudre préalablement celle-ci au moyen de l'acide chlorhydrique, puis laver pour entraîner l'acide. Après avoir broyé les deux corps ensemble, on les délaye avec un peu d'eau; on jette sur un filtre : l'eau qui passe entraîne la plus grande partie de l'acide oxalique employée; ce qui reste sur le filtre est souvent, mais pas toujours, soluble dans l'eau, et produit ainsi une liqueur d'un bleu très-foncé qui peut servir comme encre et pour mettre le linge au bleu. Il ne faut pas employer une plus grande quantité d'acide oxalique, parce que la liqueur qui passe serait incolore.

CYANURE SALIN DE FER, DE COULEUR VERTE, $Fe\,Cy + Fe^2\,Cy^3$.

Cette combinaison, insoluble dans l'eau, est peu stable; on ne peut la conserver qu'en la desséchant dans le vide et la renfermant dans un flacon à l'abri de l'action de la lumière: autrement elle ne tarde pas à se colorer en bleu : la potasse en dissolution décompose ce

Digitized by Google

corps en produisant un dépôt de sesquioxyde de fer; la dissolution contient du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium; il contient 4 équivalents d'eau. Si on le chauffe pour le sécher, l'eau se dégage, à + 180° une partie de cyanogène se sépare, et le résidu est d'un bleu violet très-vif et très-pur. M. Pelouze indique pour sa préparation le procédé suivant : On fait passer à travers une dissolution de ferrocyanure de potassium un courant de chlore jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Le potassium est alors entièrement combiné avec le chlore; il se produit en même temps de l'acide cyanhydrique et du chlorure de cyanogène; la liqueur est mise alors en ébullition et donne un précipité vert, qui doit être lavé, puis traité par de l'acide chlorhydrique. On fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur versée dans de l'eau ne produise plus de bleu : on jette alors de nouveau sur un filtre, et on lave pour entraîner l'acide; enfin on sèche dans le vide.

Nous ne traiterons pas ici des moyens analytiques employés pour déterminer la quantité de fer que contiennent les minerais de ce métal; ces détails importants seront donnés en traitant de la métallurgie des métaux; pour le fer, comme pour tous les métaux usuels, réservant pour cette partie les procédés de la voie humide et de la voie sèche ou docimasie, ainsi que les essais au chalumeau qui servent si utilement à caractériser la présence de certains corps et sous de véritables procédés d'analyse qualitative.

ZINC, Zn = 32,5 ou 406,6.

Le zinc était connu des anciens, qui ne l'ont cependant pas obtenu à l'état de pureté; mais ils employaient son minerai avec celui de cuivre pour obtenir le laiton; les Chinois le connaissent depuis longtemps, et s'en servent pour fabriquer divers alliages. Ce n'est que depuis le seizième siècle que Paracelse le fit connaître en Europe à l'état de pureté sous le nom de *zinc*. On ne le trouve dans la nature qu'à l'état d'oxyde, de sulfure, ou *blende*, de carbonate et de silicate ou *calamine*. La densité du zinc fondu est 6,86; celle du zinc laminé, 7,21. Il est d'un blanc bleuâtre; sa texture est cristalline : on peut le faire cristalliser au moyen d'un refroidissement lent, quand on a fait écouler la partie restée en fusion, on trouve des prismes à 4 pans, quelquefois modifiés par des troncatures qui les transfor-

Digitized by Google

ment en prismes comprimés à 6 pans. Lorsqu'il est parfaitement pur il est assez malléable pour être réduit en feuilles sous le marteau; mais il suffit de la présence d'une très-faible quantité de plomb pour augmenter sa dureté et diminuer sensiblement sa malléabilité : le zinc du commerce contient toujours un peu de plomb, de fer, de charbon, et quelquefois de l'arsenic et du soufre : dans cet état, le zinc n'est que peu malléable, à la température ordinaire il est plutôt cassant; mais, si on le chauffe, sa malléabilité augmente graduellement depuis + 100° jusqu'à + 150°. A cette température on peut facilement le laminer et le tirer en fils : ce n'est que depuis la connaissance de cette propriété que ce métal a pu être employé dans les arts, en quantité toujours croissante : cette malléabilité décroît depuis 150° jusqu'à + 200° : il est alors aussi cassant qu'à la température ordinaire. Le zinc fond à environ + 500°. Cette température n'a pas été vérifiée exactement, elle a été seulement appréciée; il entre en ébullition à la chaleur blanche. Sa chaleur spécifique est 0,0955.

Le zinc a une très-grande affinité pour l'oxygène : sa surface se ternit rapidement à l'air; l'oxydation s'arrête à la surface : à la température ordinaire, il ne décompose pas l'eau purgée d'air; mais, au contact simultané de l'air et de l'eau, il s'oxyde assez rapidement; à la température rouge il décompose l'eau, avec dégagement d'hydrogène; à la température ordinaire il la décompose lorsqu'on ajoute un acide; lorsque le zinc est très-pur cette réaction est très-faible; les alcalis caustiques, ajoutés à l'eau, produisent à chaud le même effet que les acides. Il y a également du gaz hydrogène qui se dégage; mais alors l'oxyde de zinc produit se comporte comme un acide et forme des zincates de potasse ou de soude. L'ammoniaque produit le même effet, même à la température ordinaire : à la température rouge ce métal s'oxyde rapidement; et au rouge blanc sa vapeur produit une flamme très-éclatante : la limaille de zinc est employée par cette raison dans les feux d'artifice.

Le zinc précipite la plupart des métaux de leur dissolutions salines; ses combinaisons sont purgatives, vomitives et même vénéneuses : aussi doit-on ne pas se servir de vases de ce métal pour conserver ou préparer des aliments qui peuvent contenir des acides.

Le zinc du commerce contenant toujours plus ou moins de corps étrangers et quelquefois de l'arsenic, on doit le purifier d'une manière complète, surtout pour la recherche de l'arsenic par le procédé de Marsh.

Digitized by Google

Cette purification se fait en chauffant le zinc du commerce dans une cornue de grès placée dans un fourneau à reverbère (*fig.* 269).

Fig. 269.

On introduit le col de la cornue dans un fragment de tube de porcelaine, ou mieux dans le col d'une cornue de porcelaine cassée, au-dessous duquel on dépose un têt dans lequel le zinc distillé s'écoule.

On peut aussi faire cette distillation *par descensum*, au moyen d'un creuset dont le fond est percé d'un trou ; on y introduit un tube de porcelaine qui pénètre à l'intérieur à 1 centimètre du bord supérieur, et sort en dehors de 1 décimètre : ce creuset est placé sur un fromage également percé, de sorte que la partie extérieure de ce tube passe à travers la grille et à travers le fond du fourneau qui doit être percé. Le fourneau est élevé sur deux rangs de briques, et l'on place au-dessous du tube une capsule à moitié pleine d'eau : le creuset ainsi disposé (*fig.* 270) est rempli de zinc du commerce ; on lute solidement le couvercle, on chauffe ensuite le creuset à une haute température ; le zinc fond, puis distille et s'écoule par le tube dans l'eau de la capsule. La distillation s'opère ainsi plus facilement, mais l'appareil est moins commode à disposer.

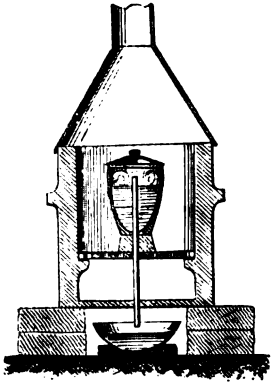


Fig. 270.

Une seule distillation n'est pas suffisante, parce que pendant la distillation, qui ne peut se faire qu'à une très-haute température, une partie des métaux étrangers est entraînée : on doit distiller une seconde fois.

OXYDES DE ZINC.

Le zinc peut former trois combinaisons avec l'oxygène : 1° un sous-oxyde dont la composition n'a pas été déterminée exactement,

Digitized by Google

mais que, par analogie, on peut supposer avoir pour formule Zn^2O; 2° un protoxyde ZnO, qui, bien que base énergique avec les acides, se comporte comme un acide avec les bases puissantes, et fait ainsi partie des oxydes indifférents; 3° enfin un peroxyde peu stable, dont la composition n'est pas parfaitement connue.

SOUS-OXYDE DE ZINC, $Zn^2O = 73$ ou 913,2.

Cet oxyde se forme à la surface du zinc, lorsqu'il est exposé à l'air; il est grisâtre, ne se dissout que lentement dans les acides : il s'en forme toujours à la surface des plaques de zinc des piles électriques; et c'est probablement à sa présence qu'est due principalement la diminution d'intensité du courant électrique, parce que l'acide n'a que peu d'action sur lui. Quand on traite cet oxyde par un acide, il se dédouble en zinc métallique et en protoxyde; ce dernier se dissout, et le zinc métallique reproduit décompose l'eau par l'influence de l'acide, en dégageant de l'hydrogène et produisant aussi du protoxyde qui se combine avec l'acide. Cette réaction a fait penser que cet oxyde n'existait pas réellement, et que la matière grise que l'on considère comme un sous-oxyde n'est qu'un mélange de zinc et de protoxyde Zn + ZnO. On verra par la suite que ce dédoublement s'opère avec tous les autres sous-oxydes qu'on ne peut considérer comme des mélanges de métal et de protoxyde, parce que le mercure dissoudrait le métal si ce n'était qu'un mélange, tandis qu'il est sans action sur ces composés. On peut obtenir le sous-oxyde en décomposant l'oxalate de zinc par la chaleur en vase clos. Il est sans usage et contient :

Zinc.	89,59
Oxygène.	10,41
	100,00

PROTOXYDE DE ZINC, $ZnO = 40,5$ ou 506,6.

On ne trouve cet oxyde dans la nature qu'à l'état de combinaison avec les acides carbonique, sulfurique, silicique et avec l'alumine; quand il est pur, il est blanc : quand on le chauffe à une haute tem-

Digitized by Google

pérature, il prend une couleur jaune qu'il conserve, qu'on a maintenu la chaleur pendant un certain temps, autrement il redevient incolore quand il est refroidi, il est fixe et infusible. Dans les cheminées des fourneaux qui servent pour le traitement métallurgique du zinc, on trouve quelquefois de l'oxyde de zinc cristallisé en prismes à 6 pans, très-courts, tantôt transparents, tantôt opaques, toujours jaunâtres; il est isomorphe avec la chaux, la magnésie, etc.; il est soluble dans les acides, dans la potasse, la soude et même l'ammoniaque, qui sert ainsi à s'assurer de sa pureté. Il n'est pas coloré par l'acide sulfhydrique ni les sulfures alcalins; cette propriété, qui est due à ce que son sulfure est incolore, le fait employer de préférence à la céruse, principalement pour les peintures intérieures, sous le nom de *blanc de zinc :* pour cet usage on le prépare en très-grande quantité par différents procédés qui sont tous fondés sur l'inflammation du métal réduit en vapeur.

Dans les laboratoires on obtient l'oxyde de zinc par voie sèche et par voie humide. Si l'on fond du zinc dans un creuset, et que l'on porte la température au point nécessaire pour le volatiliser, la vapeur s'enflamme, et l'oxyde de zinc qui en résulte a l'apparence lanugineuse qui lui avait fait donner jadis le nom de *lana philosophica.* Une partie de l'oxyde tapisse les parois du creuset en formant une masse floconneuse blanche qui jaunit si on la laisse longtemps exposée à la chaleur : cet oxyde est souvent mêlé de parcelles métalliques. Pour l'obtenir par voie humide, on dissout le zinc dans un acide étendu d'eau; il faut qu'il y ait un excès de zinc : au moyen de cette précaution les métaux étrangers qui s'y trouvent mêlés ne se dissolvent pas, ou, s'ils se dissolvent, ils sont immédiatement précipités de la dissolution par le zinc non dissous; le fer seul n'est pas précipité. Si le métal contient de l'arsenic, la plus grande partie de ce corps est éliminée, pendant la dissolution à l'état d'hydrogène arséniqué; mais, comme il peut en rester dans la dissolution, si l'on veut avoir l'oxyde pur, il faut décanter ou filtrer la liqueur, la rendre légèrement acide, et y faire passer du gaz sulfhydrique jusqu'à ce que la dissolution en soit saturée, puis boucher le flacon dans lequel on a opéré, pour laisser en digestion pendant plusieurs heures; on chasse alors l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, l'arsenic à l'état de sulfure jaune insoluble est séparé par filtration; si la dissolution contenait du plomb ou de l'étain, ces métaux auraient été précipités de même à l'état de sulfures. La dissolution filtrée ne contient plus que du zinc et peut-être du fer : pour séparer ce métal, on ajoute

Digitized by Google

un peu d'eau régale à la dissolution que l'on fait bouillir pour produire du sesquioxyde de fer; et l'on traite par l'ammoniaque en excès qui précipite d'abord le fer et le zinc, mais redissout immédiatement l'oxyde de zinc seul : une nouvelle filtration sépare l'oxyde de fer; la dissolution ammoniacale est ensuite traitée à l'ébullition par du carbonate de soude, l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un précipité d'hydrocarbonate de zinc qu'on lave et calcine au rouge pour obtenir l'oxyde pur.

Lorsqu'on se sert du sulfate de zinc du commerce, qui contient souvent du fer, du manganèse et de la magnésie, avant de précipiter l'oxyde de zinc par le carbonate de soude, il faut ajouter une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque à la dissolution que l'on chauffe à + 60°; la dissolution de carbonate de soude doit être employée chaude et ajoutée par portion successivement jusqu'à ce que l'ammoniaque commence à se dégager; arrivé à ce point, on est certain d'avoir complétement décomposé le sel de zinc, sans avoir précipité de magnésie.

L'oxyde de zinc est composé de :

Zinc.	80,49
Oxygène.	19,51
	100,00

L'oxyde de zinc est employé en médecine, on en fait des préparations qui servent pour traiter l'eczema, le prurit des aisselles, des aines, sous forme de pommade, au moyen des mélanges suivants :

Amidon.	16
Oxyde de zinc.	1

Ou bien :

Axonge.	32
Oxyde de zinc. . . . . de	1 à 3.

Pour les ophthalmies on emploie les préparations suivantes :

Oxyde de zinc porphyrisé.	1
Onguent rosat.	2
Beurre lavé.	2

Ou bien :

Cérat simple.	16
Oxyde de zinc porphyrisé.	1
Lycopode.	1

Digitized by Google

FABRICATION DU BLANC DE ZINC.

Le blanc de zinc s'obtient en grand, en brûlant la vapeur de zinc. Ordinairement on se sert du zinc du commerce pour cette opération; mais on peut tout aussi facilement l'obtenir par le traitement du minerai : lorsqu'il est cadmifère, l'oxyde de ce métal colore fortement le blanc de zinc : dans ce cas, avant de procéder à la combustion du zinc qui distille, on en recueille une partie à l'état métallique, après quoi l'on procède à la combustion comme avec le zinc métallique du commerce : nous avons obtenu ainsi des blancs de zinc aussi beaux que ceux qui sont produits par le métal lui-même.

Il y a plusieurs dispositions adoptées pour cette fabrication; mais, quelles que soient ces dispositions dans leurs détails, il y en a de générales qui doivent se retrouver dans toutes : 1° Il faut que la vapeur de zinc, au sortir des appareils dans lesquels on le distille, rencontre un courant d'air qui facilite la combustion : cet air doit être chauffé, pour ne pas refroidir trop fortement la vapeur du zinc et la condenser. L'oxyde de zinc produit, étant toujours mêlé avec quelques parcelles plus ou moins abondantes de zinc métallique qui a échappé à la combustion, doit parcourir des séries de conduits dans lesquels ce métal, plus lourd que l'oxyde, se dépose d'autant plus près des appareils de distillation qu'il est moins divisé; il est ainsi déposé dans des trémies successives qui donnent des produits isolés les uns des autres, et forment des séries dont les premières ne sont pas de vente comme blanc de zinc, mais seulement pour faire le chlorure et le sulfate de zinc dont on se sert comme désinfectant pour les fosses d'aisance; les suivants contiennent des produits de plus en plus blancs, et enfin l'oxyde pur arrive dans des chambres disposées comme celles de condensation, mais par des cloisons en toile de coton se contrariant; là seulement se trouve le blanc de zinc pur.

La pensée de remplacer la céruse par l'oxyde de zinc n'est pas nouvelle. Dès 1780, Courtois, préparateur des cours de chimie de l'Académie de Dijon, l'avait proposé; et Guyton de Morveau avait établi cette fabrication sur les mêmes principes que ceux qui sont appliqués aujourd'hui; plus tard on essaya cette fabrication en Angleterre : ces essais furent abandonnés; ce n'est que depuis 1849 que cette industrie a été réellement établie avec un succès incontestable par les soins et la persévérance de M. Leclaire. Les appareils ont depuis été modifiés heureusement.

Digitized by Google

Les cornues qui sont employées maintenant sont en terre : de même nature que celle avec laquelle on fait les pots de verrerie, elles ne diffèrent que par la forme de celles qui sont usitées en Silésie pour l'extraction du zinc : elles ont 1 mètre 10 centimètres de long, 40 centimètres de large et 15 centimètres de haut : la bouche est, comme la coupe transversale, un parallélogramme rectangle qui a 26 centimètres de long sur 4 de haut (*fig.* 271).

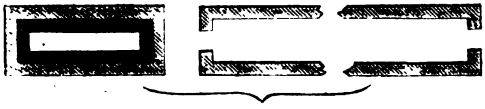


Fig. 271.

Les cornues sont disposées sur deux étages, chacun de 5 cornues; le four est double, c'est-à-dire qu'il y a deux doubles rangées de cornues entre lesquelles se trouve la grille, sur toute la longueur du four, de la même manière que dans le fourneau silésien qui sert pour l'obtention du métal; on établit de plus deux fours jumeaux semblables, entre lesquels se trouve la cheminée qui leur est commune; les cornues sont séparées par des pieds droits qui forcent la flamme à envelopper les cornues et à leur donner la haute température qu'il est nécessaire d'atteindre pour distiller le zinc. En avant de chaque paire de cornues se trouve une sorte de guérite. Au-dessous des cornues il arrive constamment un courant d'air chauffé pour brûler la vapeur de zinc; le gaz et l'oxyde de zinc, entraînés par le courant, montent dans les cônes en terre, inclinés, C C, etc. (*fig.* 272), au-dessus de chacun desquels on a disposé les tuyaux en tôle TT, etc : débouchant dans un canal horizontal AB, les fragments un peu volumineux de zinc distillé et les grattages des ouvertures des cornues tombent dans une sorte de cuvette D, placée au bas de la guérite, les parcelles de zinc un peu plus ténues, et qui sont enlevées par le courant de gaz, retombent dans les compartiments formés par les cloisons EF dans un espace C; le reste est entraîné dans les tuyaux T T; de là, dans le canal horizontal A B, qui les conduit dans un système de tuyaux en tôle H H H, etc., disposés en siphons en

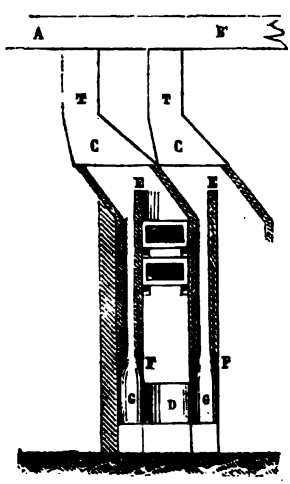


Fig. 272.

Digitized by Google

dehors des chambres, pour refroidir les gaz et augmenter la longueur du parcours (*fig.* 273) (les lettres correspondent à celles de la figure 272) et de même pour la figure 274. Les tubes aboutissent à de grandes trémies, dans lesquelles l'oxyde plus ou moins mêlé de zinc se dépose et tombe dans les tuyaux coudés LL terminés à la partie inférieure par une manche en toile que l'on ferme pendant l'opération, pour en retirer l'oxyde qui s'y est accumulé au bout d'un certain temps, on ouvre la manche au-dessus d'un baril. Cet oxyde est toujours compacte et lourd, d'un gris assez foncé dans la première trémie, et de plus en plus clair; au sortir de la dernière trémie, l'oxyde est entraîné dans une série de chambres de condensation M, M, M, etc. *fig.* 274); ces chambres sont tapissées de toiles de coton plucheux,

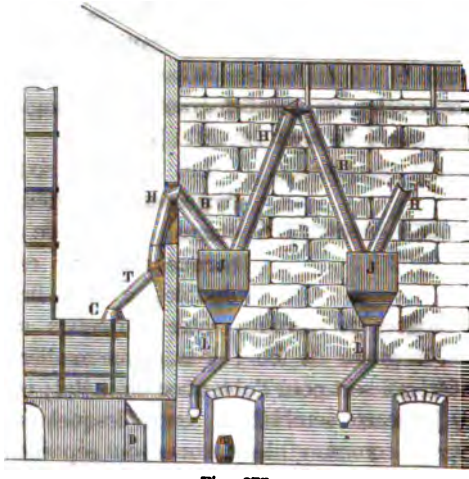


Fig. 273.

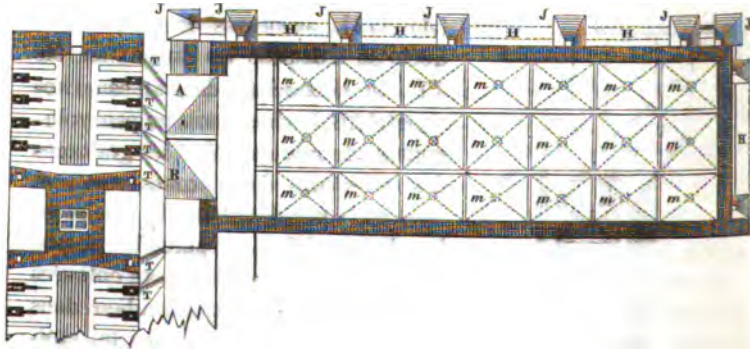


Fig. 274.

les cloisons se contrariant de bas en haut. Le bas de chaque chambre est muni d'une trémie terminée par un tuyau en toile que l'on tient fermé jusqu'à ce qu'il y ait assez d'oxyde de zinc

Digitized by Google

déposé. Lorsqu'on veut le recueillir, on ouvre ces tuyaux au-dessus d'un baril; celui qui se condense dans les chambres est d'un blanc parfait. On remarque que celui des dernières chambres, qui est le plus léger et plus fin, est ordinairement coloré, et ne présente pas le même éclat que celui des premières chambres.

Les blancs qui tombent au-dessous des cornues dans les récipients D, et qui sont mélangés avec une assez forte proportion de zinc métallique, sont purifiés par des lavages dans des caisses à compartiments dans lesquelles un robinet verse continuellement l'eau d'un réservoir. L'oxyde mis en suspension par le courant et les secousses imprimées aux caisses par des martelets, parcourt les divers compartiments, l'eau s'écoule à travers un tamis vertical en toile métallique, dans une série de vases de repos, et de là dans une rigole garnie, de distance en distance, de bondes par lesquelles l'eau peut s'écouler successivement dans des cuviers qui correspondent à chacune d'elles, lorsque le dépôt est opéré, ce qui demande huit jours. On ouvre alors les bondes latérales servant à faire écouler l'eau qui se rend dans une citerne où se forme à la longue un dépôt d'oxyde très-fin.

Les dépôts d'oxyde formés dans les cuviers sont enlevés et déposés sur des filtres en toile, en forme de poches pour laisser égoutter l'eau; il forme alors une pâte que l'on enlève pour la placer sur des plaques en tôle galvanisée qui sont posées sur une cheminée traînante qui utilise la chaleur perdue des fours dans lesquels on distille le zinc; la dessiccation ne doit pas être conduite rapidement.

Ce système de fabrication est celui qui est pratiqué à l'usine d'Asnières par la compagnie de la Vieille-Montagne, dans laquelle on fabrique par an près de 3 millions de kilogrammes de produits.

Dans l'usine qui est à Grenelle, la distillation du zinc s'opère dans des creusets que l'on recouvre d'une plaque carrée au centre de laquelle on a ménagé un trou circulaire de 6 centimètres de diamètre.

Le blanc de zinc ne peut être employé avec l'huile de lin litharginée, qui lui donnerait la propriété de noircir : il a été nécessaire de chercher un autre mélange siccatif; c'est généralement au moyen de l'oxyde, de manganèse que l'on mêle à l'huile de lin ou du borate dont on élève la température à environ + 200° pendant 12 heures.

Les résidus provenant des lavages et qui ne peuvent être employés comme couleurs sont vendus sous le nom de *cendres de zinc*, et sont utilisés pour fabriquer les chlorures et sulfates de zinc.

Digitized by Google

PEROXDE DE ZINC.

On obtient un peroxyde de zinc dont la formule est probablement ZnO^2, en traitant l'oxyde hydraté par le bioxyde d'hydrogène : il est blanc quand il ne contient pas de fer ; il est insoluble ; il se décompose spontanément quand il est humide, et, quand on le chauffe ; il est sans importance ; il ne se combine pas avec les acides.

CARACTÈRES DES SELS DE ZINC.

Ces sels sont incolores quand l'acide qui les produit n'est pas coloré ; ils ont une saveur styptique et astringente. La potasse, la soude et l'ammoniaque y produisent un précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif : l'alumine, qui pourrait être quelquefois confondue avec l'oxyde de zinc, est bien soluble dans la potasse et la soude, mais non dans l'ammoniaque. Les carbonates alcalins donnent des précipités blancs sans dégagement d'acide carbonique. L'acide sulfhydrique ne produit pas de précipité dans les sels de zinc qui contiennent un excès d'acide ; quand ils sont neutres, il les précipite en partie en blanc. Les sulfures, les phosphates, les arseniates alcalins, le ferrocyanure de potassium, donnent un précipité blanc, le ferricyanure produit un précipité jaune orangé : c'est le seul caractère un peu tranché des sels de zinc ; l'infusion de noix de galle n'y produit pas de précipité. Ces sels ne sont réduits par aucun métal ; les sels de zinc sont purgatifs, vomitifs : et même vénéneux.

NITRATE DE ZINC, ZnO,NO^5 = 94,5 ou 1181,6.

Le nitrate de zinc cristallise en octaèdres ; il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool : les cristaux fondent quand on les chauffe ; sur les charbons rouges, ils se décomposent sans fuser sensiblement ; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 36,44 pour 100 d'eau.

On obtient ce sel directement en traitant le zinc par l'acide nitrique ; l'action est tellement vive, s l'acide est concentré, qu'il peut y avoir incandescence. Pendant le commencement de la réaction, il se dégage une grande quantité de bioxyde de nitrogène, puis du pro-

Digitized by Google

toxyde, et enfin du gaz nitrogène presque pur. Ce sel est sans usages. Il est composé de :

Oxyde de zinc.	42,85
Acide nitrique.	57,15
	100,00

Lorsqu'on traite une dissolution de nitrate de zinc par une quantité d'ammoniaque trop petite pour s'emparer de tout l'acide, on obtient un nitrate basique pulvérulent, blanc, insoluble dans l'eau, il a pour formule : $(ZnO)^4, NO^5, 2HO$.

CHLORURE DE ZINC, $ZnCl = 68$ ou 849,8.

Ce sel est extrêmement soluble ; on ne peut le faire cristalliser qu'avec beaucoup de difficulté : il est blanc, fusible à + 250°, volatil à une température un peu supérieure à + 400° : il a une consistance de beurre ; on le nommait autrefois *beurre de zinc ;* quand on évapore sa dissolution, la température s'élève graduellement jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau, elle est alors à + 250°. Comme il ne se volatilise qu'à une température beaucoup plus haute, on s'en sert quelquefois au lieu des bains d'huile ou métallique : on peut y chauffer ainsi les corps à des températures bien déterminées.

On peut obtenir le chlorure de zinc par voie sèche et par voie humide :

1° En faisant arriver un courant de gaz chlore sec sur du zinc, en grenailles ou en lames minces, placé dans une cornue tubulée, munie d'un récipient : il n'est pas nécessaire de chauffer, la combinaison s'opère avec incandescence, et le chlorure de zinc distille ; 2° en chauffant au rouge un mélange de 1 équivalent de sulfate de zinc et de 1 de chlorure de sodium, tous deux parfaitement desséchés : l'opération peut se faire dans une cornue de verre lutée, mais mieux dans une cornue de grès à laquelle on adapte un ballon tubulé : on obtient ainsi du sulfate de soude et de chlorure de zinc, $ZnO, SO^3 + NaCl = ZnCl + NaO,SO^3$; 3° enfin, on obtient facilement le chlorure de zinc en traitant par l'acide chlorhydrique étendu d'eau le métal ou les cendres de zinc provenant de la fabrication du blanc de zinc. C'est de cette manière que l'on prépare celui qui est employé pour la désinfection des fosses.

M. Black a obtenu une glu préférable à celle qui provient de

Digitized by Google

l'écorce de houx par un mélange de dissolutions concentrées de chlorure de zinc et de colle forte.

Le chlorure de zinc est composé de :

Zinc.	47,7
Chlore.	52,3
	100,0

Le chlorure de zinc est employé en médecine comme caustique, contre les cancers, sous forme de pâte dont on fait des plaques de 1 à 9 millimètres d'épaisseur, au moyen d'un rouleau, en le mêlant avec de la farine dans les proportions suivantes :

1° Chlorure de zinc sec.	1
Farine.	2
2° Chlorure de zinc sec.	1
Farine.	3
3° Chlorure de zinc sec.	1
Farine.	4

Ces pâtes sont du docteur Campoin : en y ajoutant du chlorure d'antimoine, la pâte est plus molle, on l'applique exactement sur les contours de la partie malade : on prend :

Chlorure d'antimoine.	1
Chlorure de zinc.	2
Farine.	5

Pour les dents cariées, on laisse tomber le chlorure anhydre en déliquium ; on l'introduit dans la dent et l'on recouvre de coton.

La dissolution de ce sel à 40° de l'aréomètre, injectée par les carotides, conserve les cadavres.

On emploie aussi comme antispasmodique un éther zincé composé de :

Chlorure de zinc.	1
Éther.	4
Alcool.	2

On connaît plusieurs oxychlorures de zinc, qui contiennent tous de l'eau ; ils ont pour formules $ZnCl + 3\,ZnO + 4\,HO$; $ZnCl + 6\,ZnO + 10\,HO$: celui-ci ressemble à l'amidon; on peut lui faire perdre 4 équivalents d'eau en le chauffant à + 100° ; par une température plus élevée, mais qui ne soit pas susceptible de volatiliser le chlorure, on l'obtient anhydre. Enfin, quand on maintient longtemps le chlo-

Digitized by Google

rure hydraté à l'état de fusion, l'eau se décompose en produisant de l'acide chlorhydrique qui se dégage et de l'oxyde de zinc; il reste un oxychlorure qui se prend en masse cristalline par le refroidissement; quand on le traite par l'eau, elle dissout du chlorure de zinc, et il reste un oxychlorure de la formule $ZnCl + 9\,ZnO$.

Le chlorure de zinc se combine avec le chlorure de potassium, et produit un sel double cristallisable en prismes à 6 pans, contenant 1 équivalent d'eau : la formule est $KCl, ZnCl, HO$. Avec le chlorure d'ammonium, on obtient une combinaison semblable $NH^4\,Cl$, $ZnCl, HO$. Ce dernier a la propriété de décaper facilement les métaux, cuivre, plomb, zinc, etc., et l'on s'en sert souvent à cet effet, quand on veut faire des soudures, et pour étamer ou plomber des chaudières de cuivre, et même de fer.

Le chlorure de zinc anhydre absorbe le gaz ammoniac sec comme le fait le chlorure de calcium, mais seulement sous l'influence de la chaleur; la combinaison a pour formule, d'après M. Persoz, $ZnCl, NH^3$. On obtient une autre combinaison en ajoutant, à une dissolution concentrée et chaude de chlorure de zinc, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour dissoudre le précipité qui se forme d'abord. On laisse refroidir la liqueur; filtrée au besoin, la nouvelle combinaison se dépose en paillettes blanches, nacrées, douces au toucher : sa formule est : $ZnCl + 2\,NH^3 + HO$. Ces combinaisons sont sans usages.

CHLORATE DE ZINC, ZnO, ClO^5 = 110 ou 1440,8.

Le chlorate de zinc est facilement soluble dans l'eau; il est hygrométrique sans être déliquescent, soluble dans l'alcool : la dissolution concentrée laisse déposer des cristaux octaédriques aplatis, contenant 6 équivalents ou 31,8 pour 100 d'eau de cristallisation; on l'obtient en traitant par l'acide chlorique l'oxyde de zinc hydraté.

PERCHLORATE DE ZINC, $ZnO\ ClO$ = 132 ou 1640,8.

Ce sel est très-soluble, déliquescent, difficilement cristallisable; on l'obtient en traitant le silicofluorure de zinc en dissolution par le perchlorate de potasse.

Digitized by Google

BROMURE DE ZINC, $ZnBr = 110,8$ ou 1384,9.

Le bromure de zinc est extrêmement soluble, déliquescent, fusible au rouge naissant : en élevant davantage la température, il se sublime et cristallise en aiguilles ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; on l'obtient directement au moyen de la vapeur de brome sur le zinc en grenailles ou par l'acide bromhydrique et le zinc ou son oxyde. Il forme avec le gaz ammoniac une combinaison semblable à celle que produit le chlorure.

IODURE DE ZINC, $ZnI = 157,8$ ou 1984,8.

Ce sel est soluble, cristallisable en cubo-octaèdres incolores ; par la chaleur il se sublime et donne des aiguilles brillantes. On le prépare en mettant le zinc en digestion dans l'eau avec de l'iode en poudre. Il se combine, comme le chlorure et le bromure, avec le gaz ammoniac.

SULFURE DE ZINC, BLENDE, $ZnS = 48,5$ ou 606,6.

Le sulfure de zinc se rencontre dans la nature en masses assez considérables, souvent cristallisé ; les cristaux sont quelquefois transparents ; il est plus ou moins jaunâtre ; c'est un des minerais de zinc. Cette combinaison est insoluble dans l'eau, comme tous les sulfures des métaux qui ne sont pas alcalins ; celui que l'on obtient par précipitation est blanc, pulvérulent ; M. Berthier l'a obtenu dans le même état que celui de la nature : il est infusible, chauffé au rouge au contact de l'air, il se change en sulfate et en oxyde de zinc : si la température est très-élevée, il ne reste que de l'oxyde de zinc pur. Le carbone, le fer, le décomposent à la température du rouge blanc. Dans le premier cas, il se forme du sulfure de carbone qui distille en même temps que le zinc : dans le second, il se forme du sulfure de fer et du zinc métallique ; le gaz hydrogène est sans action sur le sulfure de zinc, à quelque température que l'on opère ; par le grillage à une chaleur modérée, on le transforme presque complétement en sulfate ; sous l'influence de la chaleur rouge, il se combine avec la plupart des sulfures des autres métaux. Il est composé de :

Digitized by Google

Zinc.	66,7
Soufre.	33,3
	100,0

SULFATE DE ZINC, ZnO,SO^3 = 80,5 ou 1006,6.

Le sulfate de zinc est aussi connu sous le nom de *vitriol blanc*. Ce sel est très-soluble dans l'eau : 100 parties d'eau en dissolvent 43,02 à 0°; 48,36 à + 10°; 58,4 à + 30°; 68,75 à + 50°; 84,6 à + 80°; enfin 95,03 à + 100°. Suivant M. Poggiale, il est insoluble dans l'alcool anhydre, mais un peu dans l'alcool à 90° : à la température ordinaire, il donne des cristaux prismatiques qui contiennent 7 équivalents ou 43,9 pour 100 d'eau; les cristaux fondent facilement dans leur eau de cristallisation, et dans le commerce on le fond ainsi pour le couler dans des moules sous forme de plaques carrées d'environ 1 décimètre d'épaisseur : si l'on chauffe le sel ainsi fondu à une température de + 110°, à + 120°, on lui fait perdre 6 équivalents ou 37,63 pour 100 d'eau.

Ce sel est le plus important de tous ceux que forme le zinc; on s'en sert dans les fabriques de toile peinte, et comme désinfectant pour les fosses; sa dissolution est employée dans ce cas à 20° de l'aréomètre; il est employé, en médecine, comme astringent en injections contre la leucorrhée; on prend pour cela :

Sulfate de zinc.	4
Eau de rose.	500
Laudanum de Sydenham. .	4

Il entre souvent dans la composition des collyres, avec les proportions suivantes :

Sulfate de zinc.	3 décigrammes
Eau de rose.	100 grammes

Le sulfate de zinc est composé de :

Oxyde de zinc.	50,31
Acide sulfurique. . . .	49,69
	100,00

Le sulfate de zinc forme, avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque, des sels doubles cristallisables contenant des équivalents égaux de chacun des deux e ls et 6 équivalents d'eau seulement; de

Digitized by Google

telle sorte que ces sels doubles diffèrent du sulfate de zinc simple en ce que l'un des 7 équivalents d'eau est remplacé par un équivalent de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque.

L'oxyde de zinc produit un sulfate basique peu soluble à froid, beaucoup plus soluble à + 100°, et qui, par le refroidissement, cristallise en écailles nacrées et ressemblant au talc. On l'obtient, soit en décomposant partiellement le sulfate neutre par la chaleur, soit en faisant bouillir la dissolution de sulfate avec un excès de zinc en grenaille : il est fusible au rouge.

HYPOSULFATE DE ZINC, ZnO,S^2O^5 = 112,5 ou 1406,6.

L'hyposulfate de zinc est très-soluble, cristallisable : les cristaux contiennent 6 équivalents ou 32,4 pour 100 d'eau. On le prépare en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de zinc.

SULFITE DE ZINC, ZnO,SO^2 = 72,5 ou 806,6.

Ce sel est très-peu soluble, et peut s'obtenir par double décomposition ; au contact de l'air, il se transforme en sulfate.

HYPOSULFITE DE ZINC, ZnO,S^2O^2 = 88,5 ou 1006,6.

L'hyposulfite de zinc est extrêmement soluble ; on peut l'obtenir cristallisé en prismes à 4 pans, terminés par un pointement à 4 faces reposant sur celles des prismes : il faut que la dissolution soit en consistance sirupeuse ; il est soluble dans l'alcool. Exposé à l'air, il se transforme en sulfate : lorsqu'on le chauffe, il perd son eau de cristallisation, de l'acide sulfureux, puis se change en sulfure et sulfate. On l'obtient en traitant le zinc par l'acide sulfureux.

SÉLÉNIURE DE ZINC, ZnSe = 71,8 ou 897,6.

Ce composé s'obtient difficilement ; il est jaune-citron : on l'obtient en faisant passer du sélénium en vapeur sur du zinc chauffé au rouge ; la combinaison s'opère avec ignition et explosion.

Digitized by Google

SÉLÉNIATE DE ZINC, ZnO,SeO^3 = 103,8 ou 1297,6.

Le séléniate de zinc, à peine connu, ressemble au sulfate; on ne peut pas l'obtenir par le zinc, l'eau et l'acide sélénique, ce dernier étant réduit par le zinc en même temps que l'eau est décomposée. Il faut traiter l'oxyde hydraté ou mieux le carbonate par l'acide sélénique.

SÉLÉNITE DE ZINC, ZnO,SeO^2 = 95,8 ou 1197,6.

Le sélénite neutre est insoluble, pulvérulent, cristallin : on l'obtient par double décomposition; il contient de l'eau de cristallisation: quand on le chauffe, il perd d'abord cette eau; puis il fond; par le refroidissement il se prend en une masse jaune clair, transparente, qui bientôt redevient blanche en prenant une texture cristalline : au rouge-rose il perd une partie de son acide et donne un sélénite basique inaltérable.

Lorsqu'on ajoute au sélénite neutre une quantité d'acide sélénieux égale à celle qu'il contient, on obtient un bisélénite très-soluble, qui est incristallisable, et se prend en masse gommeuse transparente par l'évaporation.

Les combinaisons du tellure avec le zinc sont encore moins importantes que les combinaisons formées par le sélénium, et n'ont aucun usage, même dans les laboratoires.

CARBONATE DE ZINC, ZnO,CO^2 = 62,5 ou 781,6.

Le carbonate de zinc se trouve dans la nature, pur ou mélangé avec du carbonate de fer ou de manganèse, quelquefois anhydre, le plus souvent hydraté; quelquefois il est mêlé avec du silicate de zinc. Toutes ces variétés sont confondues sous le nom de *calamine*. Il est ordinairement en masse, quelquefois cristallisé; quand il est anhydre, il a la même forme cristalline que le carbonate de chaux, le rhomboèdre : il est presque toujours plus ou moins coloré; rarement il est blanc; celui qui est obtenu par double décomposition est blanc. Ce sel est insoluble dans l'eau, infusible, mais décomposable par la chaleur, qui en dégage l'eau et l'acide carbonique, les acides nitrique et chlorhydrique le dissolvent en dégageant l'acide carbonique. Celui que l'on obtient par double décomposition est un mélange de car-

Digitized by Google

bonate et d'hydrate de la formule $2(ZnO,CO^2) + 3(ZnO,HO)$. Le carbonate anhydre neutre est composé de :

Oxyde de zinc.	64,6
Acide carbonique. . .	35,4

Le carbonate de zinc se combine en différentes proportions avec le carbonate de potasse : on obtient les trois combinaisons suivantes $ZnO,CO^2 + KOCO^2$, qui par la chaleur, puis par le lavage devient $3(ZnO,CO^2) + KO,CO^2$.

Il se combine aussi avec le carbonate de soude et le carbonate d'ammoniaque : ce dernier produit peut cristalliser, par l'évaporation spontanée, en prismes dont la composition est $(ZnO,CO^2) + NH^4O,CO^2$.

CYANURE DE ZINC, ZnCy = 58,5 ou 731,6.

Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau; il est décomposé par la chaleur; il reste un carbure de zinc. On l'obtient facilement en traitant une dissolution d'acétate de zinc par de l'acide cyanhydrique étendu d'eau.

On l'a employé en médecine. Pour cet usage, on décompose du sulfate de zinc exempt de fer par du cyanhydrate d'ammoniaque que l'on ajoute goutte à goutte à celle de sulfate de zinc.

Il se combine avec le cyanure de potassium. Ce sel double cristallise en octaèdres incolores, anhydres, dont la formule est $2KCy + ZnCy$. Il s'unit de même au cyanure de sodium; le produit cristallise difficilement en lames brillantes, incolores, qui contiennent 5 équivalents ou 21,23 pour 100 d'eau : la formule est $NaCy + ZnCy + 5HO$. Il se combine aussi avec le cyanure d'ammonium. Le sel cristallise en prismes.

SILICATE DE ZINC.

On trouve dans la nature un silicate anhydre, un silicate hydraté, et un autre, hydraté également, qui est souvent cristallisé : celui qui est hydraté est facilement attaqué par les acides qui dissolvent l'oxyde et laissent l'acide silicique sous forme de gelée. Quelques variétés sont incolores; souvent ces silicates sont colorés par une proportion plus ou moins considérable d'oxyde de fer, au point d'être brun-rougeâtre. Les silicates de zinc sont aussi désignés sous le nom de *calamine*, et sont habituellement mêlés avec du carbonate. Le silicate

Digitized by Google

natutel cristallisé est composé de 2 équivalents de silicate tribasique et de 3 équivalents d'eau.

BORATE DE ZINC.

Le borate de zinc est insoluble dans l'eau pure : il est un peu soluble, lorsqu'elle contient de l'acide borique ; il fond au chalumeau en un verre jaunâtre : on l'obtient par double décomposition.

PHOSPHATE DE ZINC.

On connaît deux phosphates de zinc, l'un qui a pour formule $(ZnO)^2,PO^5$ l'autre $(ZnO)^3,PO^5$, tous deux blancs, insolubles dans l'eau, et s'obtiennent par double décomposition. On peut obtenir un phosphate double de zinc et d'ammoniaque.

Le phosphite de zinc est un peu soluble ; il s'obtient cependant facilement par double décomposition.

L'hypophosphite est extrêmement soluble, et l'on ne peut le faire cristalliser : on l'obtient en traitant l'hypophosphite de baryte par une quantité de sulfate de zinc convenable pour précipiter toute la baryte.

ARSÉNIATES DE ZINC.

L'oxyde de zinc forme avec l'acide arsénique deux combinaisons blanches, insolubles dans l'eau, qui correspondent aux phosphates.

PERMANGANATE DE ZINC, ZnO, Mn^2O^7.

L'oxyde de zinc se combine avec l'acide permanganique ou sel très-soluble, déliquescent, coloré en rouge.

ALUMINATE DE ZINC, ZnO, Al^2O^3.

L'oxyde d'aluminium forme avec l'oxyde de zinc une combinaison que l'on trouve cristallisée dans la nature ; sa dureté est très-grande. Les cristaux sont verdâtres. Cette couleur est due à la présence d'une certaine quantité de protoxyde de fer. Ce minéral est connu sous le nom de *gahnite*.

Digitized by Google

ALLIAGES DE ZINC.

Le zinc peut se combiner facilement avec la plupart des métaux; le fer seul, parmi les métaux déjà étudiés, forme avec lui une combinaison importante. Dès 1742, Malouin avait montré que l'on pouvait préparer un fer zinqué, analogue au fer étamé, qui constitue le fer-blanc. On avait pensé que cette combinaison ne pouvait pas offrir des avantages sérieux. L'expérience a prouvé depuis que, pour les objets en fer exposés à l'air, ce produit était infiniment supérieur au fer-blanc : on le désigne dans le commerce sous le nom de *fer galvanisé*. Pour le préparer, les fils de fer, la tôle, sont bien décapés dans une dissolution de chlorure double de zinc et d'ammoniaque, puis plongés dans un bain de zinc ; ils se recouvrent ainsi d'une couche uniforme adhérente de ce métal, qui préserve le fer de l'oxydation quand il est exposé à l'air humide. Ce produit n'est pas capable de résister aux émanations alcalines ni aux températures un peu élevées.

Le fer ne s'allie pas avec le zinc, dans les circonstances ordinaires, comme ce métal le fait avec les métaux fusibles. La température de la fusion du fer est trop élevée pour que la combinaison se maintienne, à cause de la volatilité du zinc. Cependant, dans l'opération du pudlage du fer au moyen du chauffage par le gaz des hauts-fourneaux, lorsque le minerai est zincifère, malgré le lavage du gaz, il y a toujours des parcelles d'oxyde de zinc entraînées, et, dans ce cas, le fer obtenu contient un alliage de fer et zinc qui ne se réunit pas à la masse, et y forme des noyaux plus ou moins volumineux qui se détachent sous l'action du martinet, et sont projetés violemment : les parties moins volumineuses, retenues dans le fer, se laminent en même temps que le fer ; et les barres obtenues se séparent ensuite dans la partie qui est occupée par cet alliage : nous avons eu à examiner ces produits, qui sont très-remarquables. La dureté des noyaux est extrême.

NICKEL, Ni = 29,6 ou 369,7.

Le nickel a été découvert par Cronstedt, en 1754. C'est un métal blanc-grisâtre, assez malléable : on peut facilement le réduire en lames et en fils ; il est magnétique : il perd cette propriété quand on le chauffe à + 400°, sa densité est 8,82 ; quand il a été forgé, à la température ordinaire, l'air, même humide, ne l'altère pas sensible-

Digitized by Google

ment : il communique cette qualité au fer qui en contient. Ainsi dans quelques contrées on a trouvé les indigènes pourvus d'instruments, tels que des couteaux, au Groënland, par exemple, qui ne se rouillaient pas ; l'analyse de ce fer y a fait découvrir du fer, du chrome, du nickel, etc. : il est probable qu'ils provenaient d'une masse de fer météorique. Mis en contact avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il les décompose en dégageant de l'hydrogène ; l'acide nitrique le dissout facilement en se décomposant.

On ne rencontre pas le nickel pur dans la nature : ses combinaisons sont peu abondantes ; on le trouve ordinairement à l'état d'arséniure, que l'on nomme *kupfernickel* ; rarement il est à l'état de sulfure, d'arséniate ; quelques pyrites de fer et de cuivre en contiennent ; le nickel est presque toujours accompagné de cobalt.

L'extraction du nickel est plutôt un procédé de laboratoire que de métallurgie ; les opérations sont de véritables manipulations chimiques, nécessitées par la quantité de corps étrangers qui se trouvent dans les minéraux d'où on le retire, quoique maintenant on l'exploite sur une assez grande échelle pour la fabrication du *maillechort* ou *pacfong*. C'est ordinairement du *kupfernickel*, ou du *speiss*, produit résultant de la fabrication de l'azur, qu'on retire ce métal ; quelle que soit la matière, elle doit être réduite en poudre pour être grillée, afin de chasser l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. Ce grillage demande à être fait avec des précautions convenables pour que les vapeurs arsenicales ne puissent pas se répandre dans le laboratoire ou les ateliers. Lorsqu'on opère dans les laboratoires, où les cheminées n'offrent pas toujours un tirage assez énergique pour n'avoir pas à craindre leur diffusion, il vaut mieux oxyder l'arsenic par l'un des procédés indiqués par M. Berthier, lesquels consistent à chauffer dans un creuset un mélange du minerai en poudre avec deux fois son poids de litharge ou du nitrate de plomb ; avec la litharge on obtient du plomb métallique, de l'arséniure de nickel et une scorie qui renferme les oxydes de fer, de manganèse, de cobalt, d'antimoine ; avec le nitrate de plomb, on a un résultat semblable, si ce n'est qu'il n'y a pas de culot de plomb métallique. L'opération se fait en deux fois successives, pour chacune desquelles on met parties égales d'arséniure de nickel et de nitrate de plomb.

M. Wöhler transforme tous les composants en sulfures, au moyen d'un mélange de 1 partie d'arséniure de nickel avec 3 de carbonate de potasse et de 3 de soufre : on chauffe le tout graduellement

Digitized by Google

jusqu'au rouge pour fondre la masse. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir; puis on pile grossièrement pour traiter par l'eau bouillante; les sulfures d'arsenic et d'antimoine, étant des sulfacides, forment des combinaisons solubles avec le sulfure de potassium; les sulfures des autres métaux se déposent : après les avoir lavés, il faut les dissoudre dans les acides pour les séparer par des procédés analytiques convenables; il est donc plus simple de commencer par traiter le kupfernickel par la litharge, comme l'indique M. Berthier pour obtenir l'arséniure de nickel pur, puis transformer en sulfures par le procédé de M. Wöhler, qui donne du sulfure de nickel sensiblement pur : en traitant ce sulfure par l'acide nitrique à 22°, à une très-douce chaleur, et même à la température du laboratoire, on dissout le nickel; et le soufre reste presque en entier sans être transformé en acide sulfurique; on évapore ensuite la dissolution, et l'on calcine fortement le nitrate, afin de le transformer en oxyde.

C'est au moyen de cet oxyde que l'on obtient ensuite le nickel en le réduisant par le gaz hydrogène ou par le charbon. Au moyen du gaz hydrogène on a le métal pur, mais en poudre. Si l'oxyde est en poudre impalpable, le métal est alors pyrophorique; si on le réduit par le charbon, on introduit l'oxyde par un creuset brasqué, on l'imbibe d'huile; on recouvre de borax ou de verre pilé, et l'on chauffe dans une bonne forge : le métal réduit fond en un culot brillant; ce n'est pas du nickel pur que l'on obtient ainsi, mais un carbure de nickel, analogue à la fonte, et qui n'est pas malléable.

Ordinairement dans les laboratoires on prépare le nickel métallique pur, au moyen de l'oxalate de nickel, qui, desséché, est représenté par la formule NiO, C^2O^3. On l'introduit dans un creuset non brasqué; on le recouvre de borax; on chauffe doucement d'abord dans la forge pour opérer la réduction avant la fusion du borax, il se dégage de l'acide carbonique, il reste le nickel : $NiO, C^2O^3 = Ni + 2\,CO^2$. On donne ensuite un fort coup de feu pendant un quart d'heure, pour fondre le métal que le borax préserve de l'oxydation.

Il est très-facile de séparer le nickel de l'arsenic et du cuivre par l'acide sulfhydrique qui précipite ces deux corps, puis du fer, quand on le fait passer à l'état de sesquioxyde, en traitant alors la liqueur par le carbonate de baryte qui précipite cet oxyde au bout d'un certain temps de digestion : on peut aussi ajouter à la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque qui ne précipite alors que l'oxyde de fer.

Digitized by Google

Il est très-difficile de séparer exactement le manganèse du nickel, ces deux métaux ayant aussi peu de tendance l'un que l'autre à se suroxyder en présence des acides : le seul moyen exact consiste à traiter par l'hydrogène sec les chlorures de ces métaux, placés dans un tube de verre vert, que l'on chauffe presque au rouge. Le chlorure de nickel est réduit à l'état métallique, tandis que le chlorure de manganèse résiste à cette action. Lorsqu'il ne se produit plus d'acide chlorhydrique, on laisse refroidir tout en continuant le courant de gaz hydrogène, puis on traite par l'eau qui dissout le chlorure de manganèse et laisse le nickel débarrassé par cette suite de ces traitements de tous les corps étrangers excepté du cobalt : c'est en traitant de ce métal que nous verrons les divers procédés employés pour les séparer. Le nickel peut d'ailleurs être séparé de ses dissolutions salines par la potasse ou la soude.

PROTOXYDE DE NICKEL, NiO = 27,6 ou 469,7.

Le protoxyde de nickel, quand il a été calciné à l'abri du contact de l'air et de l'oxygène, est d'un gris plus ou moins foncé, quelquefois verdâtre ; il n'est pas magnétique ; il est infusible. Lorsqu'on le fond avec du borax, il le colore en jaune hyacinthe, dont la couleur, assez intense tant que la perle vitreuse est chaude, devient plus faible par le refroidissement : il est insoluble dans l'eau, dans la potasse et la soude, mais il est soluble dans l'ammoniaque ; il forme avec l'eau un hydrate gélatineux vert pomme : il n'est pas déshydraté par le lavage à l'eau bouillante, qui est nécessaire pour enlever l'excès d'alcali employé pour le précipiter ; lorsqu'on le chauffe au rouge à l'abri du contact de l'air, il perd son eau ; si on le chauffe seulement entre + 400 ou 500° au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et passe à l'état de sesquioxyde : selon Richter, il se réduit complétement quand on le chauffe au rouge blanc ; ce fait n'a pas été vérifié.

On obtient cet oxyde en décomposant la dissolution d'un sel soluble de nickel par la potasse ou la soude qui le donnent à l'état d'hydrate qu'il faut calciner : l'hydrate contient 1 équivalent ou 19,3 pour 100 d'eau. L'oxyde de nickel est composé de :

Nickel.	78,71
Oxygène	21,29

Digitized by Google

SESQUIOXYDE DE NICKEL, $Ni^2O^3 = 83,2$ ou 1039,4.

Cet oxyde est noir : il est décomposé par la chaleur rouge et ramené à l'état de protoxyde ; il ne se combine pas avec les acides sans se décomposer en oxygène et en protoxyde. L'acide chlorhydrique dégage du chlore ; il reste du protochlorure ; il se comporte ainsi comme la plupart des bioxydes : lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il se dissout en dégageant du nitrogène ; il se forme de l'eau ; et le sesquioxyde est changé en protoxyde. $3(Ni^2O^3) + n(NH^3) = 6(NiO) + n - 1(NH^3) + 3(HO) + N$.

On l'obtient en traitant l'hydrate de protoxyde par le chlore ou un hypochlorite, et par la voie sèche en chauffant le protoxyde au contact de l'air, ou en décomposant le nitrate à une température qui n'atteint pas la chaleur rouge. Il est composé de :

Nickel	71,86
Oxygène	28,14
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL.

Les sels de nickel forment les dissolutions d'un vert émeraude : les cristaux sont d'un vert plus ou moins jaunâtre ; les sels anhydres sont jaunes : quoique neutres réellement, ils ont toujours une action acide sur les réactifs colorés. La potasse et la soude les précipitent en vert pomme ; le précipité n'est pas soluble dans un excès des réactifs. L'ammoniaque produit un précipité semblable, si les dissolutions sont neutres ; s'il y a un grand excès d'acide, ils ne se produit pas de précipité, parce qu'il se forme un sel double ammoniacal. Lorsqu'on a obtenu un précipité par l'ammoniaque, il se dissout en bleu dans un excès du réactif : les sels de nickel qui ne sont pas solubles dans l'eau se dissolvent dans l'ammoniaque et le carbonate de cette base.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de nickel lorsqu'ils contiennent un excès d'acide : les carbonates, phosphates, arséniates de potasse et de soude donnent des précipités vert clair ; les sulfures alcalins les précipitent en noir ; ce précipité semble légèrement soluble dans un grand excès de ces réactifs. Le ferrocyanure, de potassium donne un précipité jaune-verdâtre ; le ferricyanure, un précipité brun-jaunâtre : l'oxalate de potasse les précipite en

Digitized by Google

très-clair. Le zinc n'en précipite pas le métal, mais seulement une partie de l'oxyde; il reste un sel double de nickel et de zinc. Les sels de nickel ne sont pas vénéneux, mais provoquent de violents vomissements.

NITRATE DE NICKEL, NiO, NO^5 = 91,6 ou 1144,8.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, dont il ne faut que 2 parties à la température ordinaire pour le dissoudre; il est aussi soluble dans l'alcool; il cristallise en prismes à 8 pans, qui sont efflorescents dans l'air sec, et déliquescents dans l'air humide. Ces cristaux sont d'un vert bleuâtre; ils contiennent 6 équivalents ou 37 pour 100 d'eau; quand on les dessèche, ils deviennent jaunes. Le sel, chauffé vers 500°, perd une partie de son acide : il reste un sel basique jaune verdâtre, puis il achève de se décomposer en élevant un peu la température : il reste du sesquioxyde. On obtient le nitrate de nickel en dissolvant le métal dans l'acide nitrique étendu d'eau; il est composé de :

Oxyde de nickel.	41
Acide nitrique	59
	100

Le nitrate de nickel se combine avec 2 équivalents de nitrate d'ammoniaque : la combinaison cristallise en octaèdres d'un beau bleu, efflorescents et déliquescents dans les mêmes circonstances que le nitrate simple : ils sont très-solubles dans, l'eau et contiennent 1 équivalent d'eau.

CHLORURE DE NICKEL, NiCl = 65,1 ou 812,9.

Le chlore se combine directement avec le nickel, si l'on fait passer ce gaz sec sur du nickel chauffé au rouge sombre dans un tube de verre : la combinaison s'opère avec production de lumière; le chlorure produit se volatilise et se condense dans les parties plus froides du tube, sous forme de paillettes cristallines, brillantes, jaune d'or pâle. Sous cette forme il ne se dissout que très-lentement dans l'eau, quoiqu'il soit hygrométrique; sa dissolution est verte : par l'évaporation on obtient des cristaux aciculaires contenant 10 équivalents de 52 pour 100 d'eau; lorsqu'on le chauffe sans le contact de

Digitized by Google

l'air, l'eau se dégage complétement, et, si l'on chauffe au rouge, le chlorure anhydre se volatilise.

Le chlorure de nickel se combine avec l'oxyde, et donne un oxychlorure très-pur, qui ramène au bleu le tournesol rougi. On connaît aussi une combinaison de ce chlorure avec l'ammoniaque, dont la formule est $NiCl, 3\ NH^3$, et qui s'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac sec par le chlorure de nickel anhydre; le produit est presque incolore; la chaleur le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, ammoniaque, nitrogène et nickel métallique. L'eau dissout en partie cette combinaison; la dissolution est bleue; il se dépose de l'oxyde de nickel. On obtient un chlorure analogue en faisant digérer du chlorure de nickel avec de l'ammoniaque, dans un flacon bouché. Le sel nouveau cristallise en octaèdres d'un bleu violacé.

Le chlorure de nickel est composé de :

Nickel	45,46
Chlore	54,54
	100,00

CHLORATE DE NICKEL, $NiO, ClO^5 = 113,1$ ou 1412,9.

Le chlorate de nickel est soluble, déliquescent. Soluble dans l'alcool; il cristallise en octaèdres d'un beau vert; ils contiennent de l'eau de cristallisation dans laquelle ils fondent, quand on les chauffe; ils perdent leur eau à $+100°$; il se dégage en même temps du chlorure et de l'oxygène; le résidu, qui est noir, est un mélange de chlorure et de sesquioxyde; par la calcination il se change en oxychlorure jaune : les cristaux contiennent 6 équivalents ou 32,34 pour 100 d'eau.

BROMURE DE NICKEL, $NiBr = 107,9$ ou 1348.

Les caractères extérieurs du bromure de nickel anhydre sont les mêmes que ceux du chlorure; il est moins volatil; il est également difficile à dissoudre. La dissolution donne par l'évaporation des cristaux en aiguilles qui contiennent 3 équivalents ou 20,03 pour 100 d'eau : la chaleur, au contact de l'air, le transforme en oxyde de nickel, qui reste, et en vapeurs de brome. Il est composé de :

Digitized by Google

Nickel.	27,43
Brome	72,57
	100,00

Il forme avec l'ammoniaque une combinaison du même ordre que celle qui a été décrite pour le chlorure.

IODURE DE NICKEL, NiI = 154,9 ou 1947,9.

L'iodure anhydre de nickel ne peut être obtenu directement comme les chlorures et bromures, mais seulement en desséchant et sublimant à la chaleur rouge, et à l'abri du contact de l'air ; l'iodure anhydre se présente alors sous forme de paillettes brunes d'un éclat métallique. L'iodure hydraté donne une dissolution verte, qui ne cristallise pas, mais qui, par l'évaporation, se prend en masse d'un brun noirâtre. On l'obtient en mettant le nickel en poudre en contact avec de l'iode et de l'eau : il se combine avec l'oxyde de nickel et donne un oxyiodure; avec l'ammoniaque, il produit un composé du même genre que les combinaisons formées par le chlorure et le bromure. Il est composé de :

Nickel.	19,14
Iode	80,86
	100,00

FLUORURE DE NICKEL, NiFl = 47,6 ou 609,5.

Le fluorure de nickel est très-peu soluble dans l'eau pure, et beaucoup plus quand on y ajoute un excès d'acide fluorhydrique : en évaporant cette dissolution, on peut obtenir des cristaux verts; il est décomposé par une grande quantité d'eau en fluorure acide qui reste en dissolution, et en oxyfluorure insoluble. On le prépare en traitant l'oxyde hydraté de nickel par l'acide fluorhydrique : il est composé de :

Nickel	62,18
Fluor.	37,82
	100,00

Ce fluorure se combine avec ceux de potassium et d'ammonium : ces sels doubles sont très-solubles et cristallisables; il se combine

Digitized by Google

aussi avec le fluorure de silicium : le silicofluorure qui en résulte est soluble et cristallisable en prismes à six pans.

SULFURE DE NICKEL, NiS = 45,6 ou 569,7.

Le sulfure de nickel se rencontre rarement dans la nature; on le trouve en Saxe, en Bohême, en Cornwal, etc., en cristaux filiformes, contournés, un peu flexibles, jaune de bronze : celui qui est obtenu artificiellement et fondu ressemble un peu à la pyrite de fer; il est d'un jaune de bronze, dur, cassant; sa cassure est lamelleuse; il n'est pas magnétique; il fond à une très-forte chaleur rouge; lorsqu'il est obtenu par voie humide, il est noir, pulvérulent : il absorbe l'oxygène de l'air, quand il est humide et se change en sulfate; le sulfure dans cet état est un peu soluble dans l'eau et sensiblement dans les sulfures alcalins qu'il colore en brun; les acides le dissolvent lentement et incomplétement, si ce n'est l'acide nitrique, qui le dissout rapidement; l'ammoniaque est sans action sensible. Lorsqu'il a été fondu, il n'est attaquable que par l'acide nitrique à chaud. On le prépare par voie sèche : 1° en décomposant le sulfate par une quantité convenable de charbon, à la chaleur rouge; 2° en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique sur l'oxyde chauffé au rouge; 3° en fondant l'oxyde avec un excès de polysulfure alcalin. On le prépare par voie humide en traitant la dissolution d'un sel de ce métal par un sulfure alcalin. Il est composé de :

Nickel.	64,91
Soufre.	35,09
	100,00

SOUS-SULFURE DE NICKEL, Ni^2S = 75,2 ou 939,4.

Ce sulfure est d'un jaune pâle, magnétique; les acides l'attaquent facilement : on le prépare en faisant passer du gaz hydrogène sur du sulfate de nickel sec et en poudre chauffé au rouge dans un tube; l'hydrogène s'empare d'une portion de l'oxygène pour former de l'eau; il se dégage de l'acide sulfureux, et le sous-sulfure reste dans le tube. La réaction s'opère entre 2 équivalents de sulfate

Digitized by Google

et 6 de gaz hydrogène, dont on doit employer un excès, sans quoi la réaction ne serait pas complète : $2\,(NiO,SO^3) + nH = Ni^2S + SO^2 + 6HO + n - 6H$. Il est composé de :

Nickel.	78,73
Soufre.	21,27
	100,00

SULFATE DE NICKEL, $NiO,SO^3 = 77,6$ ou 969,7.

Ce sel cristallise en prismes obliques à six pans, dérivant d'un octaèdre allongé, à base carrée; ils sont d'un beau vert émeraude : on les obtient assez facilement; 100 parties d'eau en dissolvent 33 à + 10° : il est plus soluble à chaud. Ces cristaux contiennent 7 équivalents ou 44,8 pour 100 d'eau : exposés à la chaleur du soleil, ils perdent en quelques jours leur transparence sans changer de forme; si l'on brise alors les cristaux, on les trouve caverneux, et l'intérieur tapissé de cristaux octaédriques qui ne contiennent que 6 équivalents ou 41 pour 100 d'eau : à l'air sec les cristaux s'effleurissent à la longue, et se réduisent en poudre blanche ; il est insoluble dans l'alcool. En traitant la dissolution de ce sel par une quantité insuffisante de potasse ou de soude, on obtient un précipité pulvérulent, verdâtre, insoluble, qui est un sulfate bibasique. Lorsqu'on chauffe au rouge un mélange de 103 de sulfate sec et de 10 de sulfure, c'est-à-dire de 3 équivalents de sulfate et de 1 de sulfure de nickel, il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste de l'oxyde de nickel, $3\,(NiO,SO^3) + NiS = 4\,NiO + 4\,SO^2$. Lorsqu'on chauffe le sulfate dans un creuset brasqué, il reste un mélange de métal et de sulfure, parce que le sulfate se décompose en partie avant que la température soit assez élevée pour que le carbone puisse décomposer l'acide sulfurique.

On obtient le sulfate de nickel facilement en traitant le métal par l'acide sulfurique étendu et bouillant, ou bien en traitant l'oxyde ou le carbonate par le même acide. Il est composé de :

Oxyde de nickel.	48,45
Acide sulfurique	51,55
	100,00

Le sulfate de nickel se combine facilement avec les sulfates de potasse ou d'ammoniaque à équivalents égaux, quand on mêle simplement les dissolutions des deux sulfates que l'on veut combiner. Le

Digitized by Google

sulfate de nickel et de potasse cristallise facilement, parce qu'il n'est pas très-soluble à froid; car 100 parties d'eau à la température ordinaire n'en prennent que 11,11, celui que forme le sulfate d'ammoniaque est beaucoup plus soluble; 100 parties d'eau en dissolvent 66,66 à la température ordinaire. Ils sont représentés par les formules $KO,SO^3 + NiO,SO^3 + 12\,HO$ et $NH^4O,SO^3 + NiO,SO^3 + 12HO$.

Le sulfate de nickel anhydre, introduit dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac sec, sur le mercure, absorbe le gaz et se convertit en une poudre blanche qui est représentée par la formule $NiO,SO^3 + 3\,NH^3$ et qui est décomposée par l'eau.

SULFITE DE NICKEL, NiO,SO^2 = 69,6 ou 869,7.

Lorsqu'on fait passer du gaz acide sulfureux dans un flacon contenant de l'oxyde de nickel en suspension dans l'eau, on obtient un dépôt cristallin, verdâtre, qui est du sulfite à 4 équivalents d'eau : la dissolution, qui est verdâtre, évaporée dans le vide, donne des cristaux en tétraèdres qui contiennent 6 équivalents d'eau. Il est composé de :

Oxyde de nickel.	54
Acide sulfureux.	46
	100

HYPOSULFATE (dithionate) DE NICKEL, NiO,S^2O^5 = 109,6 ou 1369,7.

On obtient ce sel en longues aiguilles prismatiques, vertes, contenant 6 équivalents ou 33 pour 100 d'eau : pour le préparer on sature exactement une dissolution d'hyposulfate de baryte par du sulfate de nickel. Le sel sec contient :

Oxyde de nickel. . . .	34,3
Acide hyposulfurique. .	65,7

HYPOSULFITE (dithionite) DE NICKEL, NiO,S^2O^2 = 85,6 ou 1069,7.

La dissolution de ce sel donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux qui contiennent 6 équivalents ou 38,64 pour 100 d'eau :

Digitized by Google

par la chaleur on transforme ce sel en sulfure : on le prépare en ajoutant du soufre en fleur, préalablement lavé, à la dissolution du sulfite : on le laisse en digestion dans un flacon parfaitement rempli et hermétiquement bouché pour éviter le contact de l'air qui le décomposerait. Il est composé de :

Oxyde de nickel.	43,9
Acide hyposulfureux. . .	56,1
	100,0

SÉLÉNIURE DE NICKEL.

On n'a pas encore obtenu de séléniure de nickel. Il est probable qu'en traitant le séléniate ou le sélénite par une quantité convenable de charbon, on obtiendrait un composé analogue au sulfure par les propriétés et la composition.

SÉLÉNIATE DE NICKEL, NiO,SeO^3 = 100,9 ou 1260,7.

On ne connaît ce sel que d'après M. Mitscherlich : il cristallise en octaèdres qui contiennent 6 équivalents ou 34,8 pour 100 d'eau. Il est composé de :

Oxyde de nickel. . . .	37,26
Acide sélénique. . . .	62,74
	100,00

SÉLÉNITE DE NICKEL, NiO,SeO^2 = 92,9 ou 1160,7.

Ce sel est insoluble dans l'eau, pulvérulent, verdâtre; il se dissout dans un excès d'acide sélénieux : la dissolution est incristallisable et se prend en masse gommeuse. Le sélénite neutre est composé de :

Oxyde de nickel. . .	40,48
Acide sélénieux. . .	59,52
	100,00

Digitized by Google

CARBONATE DE NICKEL.

Lorsqu'on traite la dissolution d'un sel de nickel par un carbonate alcalin, on obtient un précipité vert clair, qui, par l'action d'une chaleur de + 30° à + 40°, se réduit en une poudre légère; au moyen des bicarbonates, le précipité est vert pomme. Ces deux sels sont hydratés; ce sont des mélanges d'hydrate et de carbonate de nickel en diverses proportions. On ne connaît pas jusqu'ici le carbonate neutre. On peut obtenir un carbonate double de nickel et d'ammoniaque, qui cristallise confusément par l'évaporation spontanée. Si l'on chauffe cette combinaison au bain-marie, il reste de l'oxyde de nickel hydraté.

CYANURE DE NICKEL, NiCy = 55,6 ou 194,7.

Le cyanure de nickel est vert-jaunâtre, quand il est sec; à l'état d'hydrate, il est vert pomme. Celui qui a été desséché à l'air contient encore 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau, qui ne peut être éliminée qu'à la température de + 200°. Par la chaleur il se décompose et laisse un carbure de nickel.

Il s'unit à équivalents égaux avec le cyanure de potassium. Ce sel double cristallise en prismes rhomboïdaux, jaune de miel, qui contiennent $\frac{1}{2}$ équivalent ou 3,6 pour 100 d'eau.

Il forme avec le cyanure de sodium une combinaison du même ordre qui cristallise en prismes à six pans très-déliés et jaunes. Ils contiennent 3 équivalents ou 20 pour 100 d'eau.

SILICATE DE NICKEL.

On a trouvé dans le Fursteinberg un minéral vert pomme, terreux, quelquefois pulvérulent, auquel on donne le nom de *pimelite*, qui est un silicate hydraté de nickel; lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il se prend en gelée : il contient de l'oxyde de fer, de la chaux, et l'analyse de ce minéral, donnée par Klaproth, lui donne la composition suivante :

Digitized by Google

Silice.	35,0
Oxyde de nickel.	15,6
Oxyde de fer.	4,6
Chaux.	0,4
Magnésie.	1,2
Alumine.	5,0
Eau.	38,2
	100,0

PHOSPHURE DE NICKEL.

Le phosphure s'unit au nickel, et produit un composé blanc d'un éclat très-vif, dur, fragile, à cassure lamelleuse, présentant dans les cavités qui se rencontrent quelquefois dans le culot, des aiguilles prismatiques; il est assez fusible. En faisant passer du gaz hydrogène phosphoré sur du sulfure de nickel, on obtient, selon M. H. Rose, un phosphure de nickel dont la composition peut être représentée par Ni^3P : en remplaçant, dans cette expérience, le sulfure par le phosphate basique : le produit est noir et pulvérulent.

PHOSPHATE DE NICKEL.

Lorsqu'on traite un sel de nickel en dissolution par un phosphate alcalin, on obtient un précipité vert clair, pulvérulent, auquel on attribue la composition NiO,PO^5 qui n'est pas probable; on obtient aussi le phosphate de nickel en traitant le métal en éponge par l'acide phosphorique étendu d'eau et bouillant; le phosphate reste en dissolution s'il y a un excès d'acide : il forme un phosphate double insoluble avec l'ammoniaque.

PHOSPHITE DE NICKEL.

Ce sel est un peu soluble dans l'eau; et, si on le prépare par double décomposition au moyen de dissolutions chaudes, il se dépose par le refroidissement en paillettes cristallines vert clair; on le représente par la formule $(NiO)^2PO^3$.

Digitized by Google

HYPOPHOSPHITE DE NICKEL.

On l'obtient au moyen de l'hypophosphite de baryte et du sulfate de nickel : il est très-soluble, cristallisable en cubes et en octaèdres qui contiennent de l'eau de cristallisation; ils s'effleurissent à l'air sec et deviennent jaunes. Sa formule est NiO,PO.

ARSENIURE DE NICKEL.

On trouve dans la nature plusieurs combinaisons de nickel et d'arsenic, toujours accompagnées de soufre en quantité variable, et quelquefois d'antimoine, c'est le seul minerai de nickel d'où l'on retire le métal. Les divers arseniures sont désignés par les minéralogistes par les noms de *nickeline*, *nickel gris*, et en général par le nom allemand de *kupfernickel*. Tous sont cassants, quoique durs; quelques-uns font feu au briquet; ils sont blancs ou gris; leur éclat est métallique; chauffés au chalumeau, ils fondent en répandant une fumée abondante qui a l'odeur d'ail; lorsque le minerai contient beaucoup de soufre, et qu'on le chauffe dans un tube fermé par un bout, on sublime du sulfure d'arsenic; ils se dissolvent dans l'acide nitrique. Leur densité varie de 6,0 à 7,6. On en trouve en France à Allemont, et dans les vallées de Luchon et de Juset; en Souabe, en Saxe, en Suède, etc., les analyses ont donné moyennement les compositions suivantes :

	Nickeline.	Nickel arséniè.	Nickel gris.
Nickel.	40	28	27
Antimoine.	8	»	»
Arsenic.	49	71	53
Soufre.	2	traces	14
Fer.	»	»	5
	99	99	99

ARSÉNIATE DE NICKEL, $(NiO)^2,AsO^5$.

Ce sel est insoluble dans l'eau et soluble dans un excès d'acide: on l'obtient par double décomposition; il est vert clair : quand on le chauffe à une température voisine du rouge, il perd son eau d'hydratation, paraît rouge tant qu'il est chaud, et devient jaune par le

Digitized by Google

refroidissement. On le trouve dans la nature; il y est combiné avec 8 équivalents d'eau. L'arséniate naturel d'Allemont est composé de :

Oxyde de nickel.	36,2
Oxyde de cobalt.	2,5
Acide arsénique.	36,8
Eau.	24,5
	100,0

ARSÉNITE DE NICKEL, $(NiO)^2,AsO^3$.

Il est insoluble comme l'arséniate, auquel il ressemble; mais, quand on le chauffe dans un tube fermé par une de ses extrémités, il laisse dégager de l'acide arsenieux, et il reste un sous-arsénite vert clair : ces différences d'action de la chaleur le distinguent facilement de l'arséniate. On a cité un arsénite naturel auquel M. Stromeyer donne la formule $(NiO)^4$, $(AsO^3)^3$, 18 HO.

ALLIAGES DE NICKEL.

Ce métal peut former des alliages avec beaucoup de métaux; il est naturellement allié au fer dans les aérolithes; le seul alliage qui ait de l'importance est celui qui est connu sous les noms de *cuivre blanc, toutenagne, pakfong, maillechort,* dont nous parlerons aux alliages du cuivre, parce qu'il est composé de zinc, de nickel et de cuivre.

COBALT, CO = 29 ou 369.

Le cobalt est moins important que le nickel comme métal, mais quelques-unes de ses combinaisons sont employées en grande quantité dans les arts, comme couleur d'une nuance bleue très-belle, tant sur les émaux et la porcelaine qu'en peinture; il a été découvert par Brandt en 1733 : il est d'un blanc grisâtre, prend un vif éclat par le poli, il est un peu malléable : Wallaston lui a trouvé des propriétés magnétiques; mais, selon quelques chimistes, il ne les possède que quand il contient du fer ou du nickel. Berzélius assure avoir reconnu les propriétés magnétiques sur du cobalt parfaitement pur de fer et de nickel, mais que, s'il contient un peu d'arsenic

Digitized by Google

il en est entièrement dépourvu. Sa densité est de 8,54 ; il ne fond qu'à une très-forte chaleur blanche, et plus difficilement que le fer. Exposé à l'air sec, il ne s'altère pas quand il a été fondu ; mais, à l'air humide, il se recouvre d'une couche d'oxyde qui est noir ; lorsqu'il a été obtenu par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde très-divisé, il est pyrophorique et brûle avec une lumière rouge ; il s'oxyde facilement lorsqu'on le chauffe au contact de l'air : il décompose l'eau à la température rouge, et à froid, lorsqu'on y ajoute un acide, il est facilement dissous par l'acide nitrique.

Le cobalt ne se rencontre jamais à l'état natif dans la nature, si ce n'est dans les aérolithes ; c'est principalement à l'état d'arséniure et de sulfoarséniure, qui contiennent toujours du fer, du nickel, etc. Les méthodes qui servent pour obtenir le cobalt sont les mêmes que les méthodes indiquées ci-dessus pour le nickel ; mais, les minerais de cobalt contenant toujours du nickel en quantité plus ou moins considérable, et les analogies de propriété de ces deux métaux étant très-grandes, leur séparation absolue présente quelques difficultés. Le procédé le plus exact est celui qu'a indiqué Langier, et il sert en même temps à séparer le fer. Ces trois métaux étant dissous, s'il y a du cuivre, on traite la dissolution acide par l'acide sulfhydrique qui précipite ce métal ; puis la liqueur est filtrée après ébullition, pour chasser l'excès de ce réactif ; on y ajoute un peu d'eau régale, et l'on chauffe pour peroxyder le fer : on traite la dissolution par un carbonate alcalin qui précipite le fer à l'état d'hydrate de peroxyde, et le cobalt et le nickel sous forme de carbonates. Le précipité, bien lavé, est traité par de l'acide oxalique, dont on ajoute un léger excès qui ne dissout que l'oxyde de fer : on lave parfaitement les oxalates de cobalt et de nickel ; puis ils sont traités par l'ammoniaque, qui les dissout : la liqueur, étendue d'eau, est placée dans un vase à précipité, que l'on recouvre d'un papier percé de trous ; l'ammoniaque se dégage spontanément, et l'oxalate de nickel se dépose peu à peu en poudre verte ; lorsque ce métal est entièrement précipité, la dissolution prend une belle couleur rouge. Pour s'assurer de l'entière précipitation du nickel, on filtre la liqueur que l'on abandonne à elle-même pendant quelques jours : s'il ne reste pas de nickel, il ne se forme plus de dépôt. La dissolution, évaporée à siccité, donne par la calcination de l'oxyde de cobalt pur, ou, si l'on chauffe à la forge dans un creuset non brasqué, du cobalt métallique.

Le sel de nickel déposé n'a pas la même pureté ; il contient toujours du cobalt en petite quantité. La meilleure méthode pour les sé-

Digitized by Google

parer, dans ce cas, est celle qu'indique Philips : elle consiste à décomposer l'oxalate par la chaleur, à dissoudre les oxydes ainsi obtenus dans un acide, et à traiter la dissolution par un excès d'ammoniaque pour les dissoudre, après les avoir précipités; on ajoute alors de la potasse caustique, qui précipite seulement le nickel en vert. Cette opération se fait dans un flacon bouchant à l'émeri; la potasse, quoique mise en excès, ne précipite pas le cobalt; l'oxyde de nickel se dépose lentement et la liqueur prend une belle teinte rouge-rose, au lieu de la couleur bleue qu'elle devait à la dissolution ammoniacale du nickel; on décante la liqueur, et l'on verse le dépôt sur un filtre pour le laver: on a ainsi les deux métaux parfaitement purs.

Lorsque, au contraire, le cobalt est en beaucoup plus grande quantité que le nickel, on doit suivre la méthode de M. Bertier, qui consiste à précipiter la dissolution saline des deux métaux par de la potasse caustique qui les précipite à l'état d'hydrates, on laisse déposer, on décante, et, après avoir étendu l'eau, on fait passer un courant de chlore produisant du chlorure de nickel qui reste en dissolution et du sesquioxyde de cobalt qui se dépose : si la quantité de cobalt est un peu considérable, il se forme un peu de chlorate de nickel : dans ce cas comme dans le précédent, les deux métaux sont parfaitement séparés.

Les oxydes de manganèse, qui servent à la préparation du chlore, contiennent souvent des quantités d'oxyde de cobalt considérables, et l'on a essayé d'en séparer cet oxyde assez économiquement pour que le procédé fût industriel : voici celui auquel on a trouvé des avantages suffisants pour retirer le cobalt d'un oxyde de manganèse de la Dordogne, qui paraît contenir une plus grande quantité de cet oxyde que la plupart des autres oxydes du commerce; car cette quantité est d'environ 2 pour 100. Voici la composition de cet oxyde :

Bioxyde de manganèse.	58,0
Oxyde de fer, alumine.	12,8
Oxyde de cobalt.	2,0
Baryte.	2,0.
Oxyde de cuivre.	0,2
Eau hydrométrique.	5,0
Eau combinée.	10,0
Résidu insoluble.	10,0
	100,0

Digitized by Google

On prend la dissolution acide qui a servi à préparer le chlore : la baryte, qui s'est combinée avec l'acide sulfurique que contient toujours l'acide chlorhydrique du commerce, se dépose avec les matières insolubles : on ajoute à la dissolution du carbonate de chaux en poudre fine, par portion, jusqu'à ce que la liqueur soit presque entièrement saturée; cette opération fait précipiter la plus grande partie du fer à l'état de sesquioxyde; la liqueur est filtrée sur des toiles, et le précipité lavé convenablement. On achève alors de neutraliser les liqueurs réunies, au moyen de carbonate de chaux en poudre fine que l'on doit employer en quantité un peu plus grande que la quantité absolument nécessaire : on agite de temps en temps pour favoriser la réaction, que l'on prolonge jusqu'à ce que la dissolution ne donne plus d'indice de fer par le ferrocyanure de potassium. Le nouveau précipité qui se forme est composé essentiellement de sesquioxyde de fer; mais il contient aussi un peu de ce cobalt qui, par l'action du chlore, s'est suroxydé lui-même, au moins en partie, et s'est ainsi transformé en sesquioxyde aussi peu basique que celui de fer et qui se dépose en même temps. Ce dépôt ne doit donc pas être rejeté, mais ajouté à la liqueur acide d'une nouvelle opération, qu'elle contribue à neutraliser avant l'addition du carbonate de chaux.

La liqueur filtrée et l'eau de lavage de ce dépôt sont réunies; on y ajoute de l'acide exempt de fer en assez grande quantité pour qu'il y ait une réaction acide très-sensible; puis on y ajoute un peu de monosulfure de calcium en poudre fine, et l'on agite; l'acide sulfhydrique qui se dégage précipite seulement le cuivre si l'on a soin de maintenir la liqueur acide; on laisse déposer le sulfure de cuivre : on décante la liqueur claire, et l'on peut laver le dépôt ou le laisser s'augmenter par les opérations qui doivent suivre, avant de le laver.

La dissolution décantée ne contient plus, au maximum, que les oxydes de manganèse, de cobalt, d'aluminium et la chaux qui provient du traitement. L'alumine cependant ne s'y trouve qu'en bien faible quantité; car elle est précipitée en grande partie en même temps que le sesquioxyde de fer, quand on traite par le carbonate de chaux. On neutralise la liqueur au moyen d'un lait de chaux, dont on ne doit pas mettre un excès. L'acide sulfhydrique que contenait la liqueur précipite alors une partie du cobalt on achève de séparer ce dernier au moyen d'une dissolution de polysulfure de calcium que l'on cesse d'ajouter dès qu'il ne se forme plus de précipité noir,

Digitized by Google

mais à sa place un précipité couleur chair, dû à la formation du sulfure de manganèse. Le sulfure de cobalt, contenant un peu de sulfure de manganèse, se dépose rapidement; on décante la liqueur claire, qui est une dissolution de chlorure de manganèse et de calcium : on lave le dépôt à grande eau, que l'on doit employer bouillante, parce que l'ébullition en a chassé la plus grande partie de l'air, et l'on retarde ainsi la formation du sulfate de cobalt; s'il s'en forme, on ajoute à l'eau de lavage un peu de polysulfure de calcium.

Le sulfure de cobalt, mélangé de sulfure de manganèse et d'alumine, doit être traité par de l'acide chlorhydrique exempt de fer et étendu d'eau en quantité suffisante pour que la liqueur rougisse faiblement le papier bleu de tournesol : on dissout ainsi ces deux derniers corps, et le sulfure de cobalt, sensiblement pur, est alors grenu et brun-noir. On le lave bien, en employant cependant le moins d'eau possible et bouillante.

Les eaux décantées contiennent un peu de cobalt, et doivent rentrer dans les opérations suivantes. Le sulfure de cobalt obtenu par ce procédé peut être facilement converti en oxyde par le grillage. Cet oxyde n'a pas donné sur la porcelaine des résultats aussi beaux que le protoxyde provenant des minerais de cobalt. Quand on le dissout dans l'acide nitrique, la dissolution présente une couleur rousse, et non pas d'un rouge pur, comme cela devrait être si l'oxyde était parfaitement pur : on n'a pas jusqu'ici cherché à déterminer quel est le corps, métallique ou non, qui s'y trouve mêlé.

Lorsqu'on réduit et fond le cobalt dans un creuset brasqué, le culot qu'on obtient est un carbure analogue à la fonte de fer, mais un peu malléable.

PROTOXYDE DE COBALT, CoO = 37 ou 469.

Le cobalt forme plusieurs combinaisons avec l'oxygène; deux seulement sont bien définies. Le protoxyde anhydre est grisâtre; à l'état d'hydrate il est bleu-lavande; chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène, et, si l'action est suffisamment prolongée, il se transforme en sesquioxyde; lorsqu'on fait bouillir l'hydrate avec de la potasse, il prend une teinte bleu-violacé. Cet oxyde se dissout facilement dans les acides, et produit des dissolutions rouges; il se dissout aussi facilement dans l'ammoniaque : la dissolution est d'un beau rouge, si l'oxyde de cobalt est pur; la potasse ne le précipite

Digitized by Google

pas à froid de cette dernière dissolution, d'où le nickel est précipité. Chauffé au chalumeau avec du borax ou un flux vitreux quelconque, il les colore en bleu ; il a dans ce cas un pouvoir colorant si puissant qu'il ne faut que des traces de cet oxyde pour produire une belle nuance ; si la quantité d'oxyde de cobalt est un peu considérable, la couleur est presque noire, et le devient tout à fait, si l'on ajoute un peu d'oxyde de manganèse. On se sert de ces propriétés pour colorer la porcelaine, les émaux et le verre, soit en bleu plus ou moins foncé, soit en noir : cette dernière couleur n'est pas si franche que celle que l'on observe sur les vases étrusques, laquelle a été obtenue avec de l'oxyde de fer préparé probablement d'une manière particulière et que l'on n'a pas encore pu retrouver.

On obtient l'oxyde anhydre en décomposant le carbonate par la chaleur rouge à l'abri du contact de l'air ; il est d'un gris clair ; quand on le prépare en calcinant le métal, il est d'un gris bleu. L'oxyde hydraté se prépare en traitant les dissolutions de nitrate ou de chlorure de cobalt par la potasse en excès, sans quoi le précipité pourrait être seulement un sel basique.

L'oxyde de cobalt est employé en assez grande quantité pour colorer les porcelaines, les émaux et le verre en bleu ; mais, comme son pouvoir colorant est trop considérable pour que l'on puisse être certain de n'en prendre que la quantité nécessaire pour obtenir les teintes que l'on désire, surtout si elles doivent être claires, on se sert d'un silicate plus ou moins coloré, qui est l'objet d'une fabrication en grand, et connu dans les arts sous le nom d'*azur*, dont nous parlerons plus loin.

L'oxyde de cobalt peut se combiner avec l'oxyde de zinc, qui joue le rôle d'acide dans ce cas ; cette combinaison, calcinée au rouge, prend une assez belle nuance verte, qui varie d'intensité selon la proportion d'oxyde de zinc qui entre dans sa composition. On connaît ce produit sous le nom de *vert de Rinmann* : pour l'obtenir, on fait un mélange de 1 partie de sulfate de cobalt avec 1, 2 ou 3 parties de sulfate de zinc ; on dissout les deux sels, que l'on précipite par une dissolution de carbonate de soude ; on lave et l'on calcine. Il faut que les deux sels soient parfaitement exempts de fer, qui altérerait la nuance. L'oxyde de cobalt est composé de :

Cobalt.	78,38
Oxygène.	21,62
	100,00

Digitized by Google

SESQUIOXYDE DE COBALT, Co^2O^3 = 82 ou 1038.

Cet oxyde est noir ou brun-noirâtre; M. Becquerel l'a obtenu cristallisé en tables carrées; on le trouve dans la nature, accompagnant les autres combinaisons qu'il recouvre d'une croûte noire qui est ou mamelonnée ou terreuse; chauffé à une très-forte chaleur, il perd le tiers de son oxygène et devient protoxyde; lorsqu'il est à l'état d'hydrate, les acides le dissolvent sans dégagement d'oxygène, et forment des sels bruns qui sont en général peu stables, et laissent dégager de l'oxygène lorsqu'on les chauffe; avec l'acide chlorhydrique, il se dégage immédiatement du chlore lorsqu'on porte la dissolution à l'ébullition; la combinaison qu'il forme avec l'acide acétique est la plus stable, elle résiste à cette température; lorsque la dissolution est très-étendue, elle a encore une teinte jaune. La lumière agit sur ce sel comme sur les précédents; il reste des sels de protoxyde. Les acides organiques autres que l'acide acétique le décomposent immédiatement en oxygène et protoxyde avec lequel ils se combinent. Il est composé de :

Cobalt.	70,74
Oxygène	29,26
	100,00

L'hydrate contient un équivalent ou environ 10 pour 100 d'eau.

Les deux oxydes de cobalt peuvent former entre eux des combinaisons dont les proportions varient; si l'on maintient le sesquioxyde à une forte chaleur rouge, pendant un certain temps, il perd $\frac{2}{9}$ de son oxygène, prend une belle couleur noire veloutée, et est représenté par la formule $4\,CoO + Co^2O^3$. Lorsqu'on chauffe ce nouvel oxyde au rouge sombre, au contact de l'air, jusqu'à ce que le poids devienne constant, l'oxyde qui se produit est vert, et a pour formule $CoO + Co^2O^3$, ou Co^3O^4, qui est l'analogue de l'oxyde de fer magnétique. Il est certain qu'ici les deux oxydes sont combinés, et non pas à l'état de mélange; car l'acide oxalique dissout ce produit sans dégager d'oxygène ni d'acide carbonique, ce qui aurait lieu si le sesquioxyde était libre. Il est composé de.

Cobalt.	73,1
Oxygène.	26,9
	100,0

Digitized by Google

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT.

Les sels de protoxyde de cobalt sont les seuls qui aient un peu d'importance; ceux qui sont solubles donnent des dissolutions roses quand elles sont un peu étendues, et d'un rouge un peu brunâtre si elles sont concentrées. Les cristaux sont rouges; les sels, insolubles ou solubles, sont roses, ou lilas, ou bleus, quand ils sont desséchés. Ceux qui sont solubles ont une saveur astringente et peu métallique; ils ont toujours une réaction acide.

La potasse et la soude précipitent complétement les sels simples de cobalt; le précipité, qui est d'un bleu-lavande, passe au violet-rougeâtre par l'ébullition dans l'eau. L'ammoniaque produit un précipité bleu qui devient vert par un léger excès de ce réactif; le précipité est soluble presque entièrement dans un grand excès qui produit un sel double de cobalt et d'ammoniaque, et une combinaison de protoxyde et d'ammoniaque; cette dernière se décompose par l'action de l'air; le protoxyde absorbe de l'oxygène, et passe à l'état de sesquioxyde, qui brunit la dissolution.

Les sels doubles de cobalt et d'ammoniaque ne sont pas précipités à froid par la potasse et la soude.

Les carbonates alcalins donnent un précipité rose; le carbonate d'ammoniaque, de même, mais il est soluble dans un excès de réactif, et la dissolution est rouge. Le carbonate de chaux produit aussi un précipité, quand l'acide du sel forme un sel soluble avec la chaux. Les phosphates alcalins donnent un précipité bleu-violacé; les arséniates, un précipité fleur de pêcher. L'acide oxalique donne à la longue un précipité; les oxalates n'en donnent pas. L'acide sulfhydrique est sans action sur les sels contenant un excès d'acide. Les sulfures alcalins donnent un précipité noir, insoluble dans un excès de sulfure, mais soluble dans la potasse; ce précipité se forme quand même les dissolutions contiennent de l'acide tartrique, qui empêche la précipitation par la potasse et la soude. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité vert-grisâtre; le ferricyanure, un précipité brun-rouge : ces deux précipités sont insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Le cobalt n'est précipité de ses dissolutions ni par le fer ni par le zinc.

Digitized by Google

NITRATE DE COBALT, $CoO, NO^5 = 91$ ou 1144.

Ce sel cristallise en prismes rouges très-petits; il est très-soluble dans l'eau, déliquescent, soluble dans l'alcool; par la chaleur, les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation; si l'on continue alors l'action de la chaleur, ce sel se décompose, et l'on obtient du sesquioxyde. Lorsqu'on ajoute à la dissolution du sel neutre une certaine quantité d'ammoniaque dans un flacon bien plein et bouché, il se forme un précipité bleu dont la composition, suivant M. Winckelblech, a pour formule $CoO, NO^5 + 5\ CoO,HO$. Le nitrate de cobalt, est employé comme réactif pour reconnaître l'alumine; lorsqu'on humecte en effet une matière alumineuse avec du nitrate de cobalt, et que l'on chauffe au rouge, il y à coloration en bleu intense. Le nitrate de cobalt est composé de :

Oxyde de cobalt.	40,66
Acide nitrique.	59,34
	100,00

Le nitrate de cobalt forme avec l'ammoniaque un sel double plus soluble à chaud qu'à froid, cristallisable en cubes; il a une belle teinte rose, est inaltérable à l'air; lorsqu'on le chauffe, il se décompose avant la chaleur rouge, en produisant une flamme jaunâtre. Sa formule est $CoO, NO^5 + NH^4O, NO^5$.

Lorsqu'on laisse longtemps exposé à l'air la dissolution du nitrate de cobalt sec dans l'ammoniaque, le protoxyde passe à l'état de sesquioxyde, et la liqueur devient d'un rouge foncé; en évaporant dans le vide sur de l'acide sulfurique qui absorbe l'excès d'ammoniaque, on obtient une masse soluble dans l'eau, cristallisable, qui, selon M. Butz, donne à l'analyse la formule : $Co^2O^3, 3\ NO^5 + 3\ NH^4O, NO^5 + 3\ HO$.

CHLORURE DE COBALT, $CoCl = 64,5$ ou 812,2.

Le chlorure de cobalt anhydre est gris-bleuâtre; on peut l'obtenir en écailles gris-clair, par la volatilisation qui s'opère au rouge; il est inaltérable à l'air quand il est anhydre; sa cohésion rend alors sa solubilité lente et difficile; autrement il est très-soluble dans l'eau. Par la concentration on le fait cristalliser : les cristaux, d'un beau rouge-rubis, sont inaltérables à l'air. Il est soluble dans l'alcool. La disso-

Digitized by Google

lution aqueuse est rose quand elle est étendue, et passe au bleu par la concentration ou par l'addition d'un excès d'acide. Lorsque l'on concentre fortement la liqueur au contact de l'air au point de dessécher, il se forme du chlorure anhydre en écailles à la surface de la masse; puis il se dégage du chlore, de l'acide chlorhydrique, et il reste du sesquioxyde.

Le chlorure de cobalt sert comme encre sympathique : il faut qu'il soit en dissolution étendue. Les caractères ne paraissent que lorsqu'on sèche le papier, parce que la dissolution devient plus concentrée; ils sont bleus, si le chlorure est pur; s'il est mêlé avec des chlorures de nickel ou de fer, ils sont verts; la teinte reste, si c'est du chlorure de fer, en se modifiant toutefois; avec le chlorure de zinc les caractères paraissent en violet; avec le chlorure de cuivre, c'est en jaune; si c'est avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il donne une encre d'un vert émeraude.

On prépare le chlorure anhydre en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur le métal; on peut l'obtenir en traitant de même le sulfo-arséniure de cobalt, en le chauffant au moyen d'une lampe à alcool, qui suffit pour volatiliser les chlorures de fer, de soufre, d'arsenic; mais alors le chlorure de cobalt est accompagné du chlorure de nickel. Le chlorure hydraté s'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate de cobalt par l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Il est composé de :

Cobalt.	44,96
Chlore.	55,04
	100,00

Le chlorure de cobalt anhydre, introduit dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac, en absorbe une grande quantité, et devient rouge pâle; ce composé doit être représenté, selon M. H. Rose, par la formule $CoCl + 2\ NH^3$. Il est composé de :

Chlorure de cobalt.	65,61
Ammoniaque.	34,39
	100,00

SESQUICHLORURE DE COBALT, Co^2Cl^3 = 164,5 ou 2067,6.

Ce chlorure n'existe que momentanément; il forme une dissolution brune, qui ne tarde pas à laisser dégager du chlore pour peu

Digitized by Google

que l'on chauffe : on l'obtient en traitant le sesquioxyde hydraté par l'acide chlorhydrique à froid.

CHLORATE DE COBALT, CoO, ClO^5.

Le chlorate de cobalt est déliquescent; il cristallise cependant en octaèdres réguliers, contenant 6 équivalents ou 32,3 pour 100 d'eau. Il est soluble dans l'alcool. Les cristaux fondent à + 50°, ils se décomposent à + 100° sans détonation; il se forme du peroxyde de cobalt : on l'obtient en décomposant le chlorate de baryte par le sulfate de cobalt.

BROMURE DE COBALT, CoBo = 117,3 ou 1348,3.

Le bromure anhydre est vert-bleuâtre; le bromure cristallisé ou dissous est rouge; il est déliquescent; il fond au rouge blanc en un liquide violet; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient anhydre par la vapeur de brome sur le métal chauffé, et par voie humide en traitant le carbonate ou l'oxyde par l'acide bromhydrique. Il est composé de :

Cobalt.	33,24
Brome.	66,26
	100,00

Le bromure anhydre absorbe le gaz ammoniac; la combinaison, analogue à celle que produit le chlorure, renferme un équivalent d'ammoniaque de plus. Sa formule est $CoBr + 3\,NH^3$.

BROMATE DE COBALT, CoO, BrO^5.

Ce sel ressemble au chlorate par sa forme cristalline; les cristaux contiennent de même 6 équivalents ou 24,6 pour 100 d'eau. Il est soluble dans l'ammoniaque; la chaleur le décompose sans détonation; on l'obtient en traitant le bromate de baryte par le sulfate de cobalt.

Digitized by Google

IODURE DE COBALT, CoI = 164,3 ou 1947,3.

L'iodure est peu connu; il est très-soluble dans l'eau; la dissolution est rouge, on l'obtient comme le bromure. Il est composé de :

Cobalt.	29,82
Iode	70,18
	100,00

IODATE DE COBALT, CoO, IO^5.

L'iodate de cobalt n'a pu être obtenu en cristaux réguliers : lorsque l'on concentre la dissolution de ce sel, il n'en résulte qu'une croûte cristalline d'un rouge violacé; il est peu soluble à froid; 100 parties d'eau bouillante dissolvent 1,1 de ce sel, qui est, ainsi que le bromate, soluble dans l'ammoniaque.

FLUORURE DE COBALT, CoFl = 47 ou 608,8.

Ce sel est peu soluble dans l'eau pure; il se dissout mieux quand on y ajoute un peu d'acide fluorhydrique; en évaporant doucement cette dissolution, on obtient de petits cristaux roses contenant 2 équivalents ou 27,7 pour 100 d'eau.

Lorsqu'on le traite par une quantité un peu considérable d'eau et que l'on fait bouillir pendant quelque temps, il se dépose bientôt une poudre rouge-clair; c'est un oxyfluorure contenant des équivalents égaux d'oxyde et de fluorure, CoFl + CoO, plus un demi-équivalent d'eau ou 5,09 pour 100. On l'obtient directement en ajoutant de l'oxyde de cobalt hydraté à l'acide fluorhydrique, jusqu'à saturation presque complète.

PROTOSULFURE DE COBALT, CoS = 45 ou 569.

Le monosulfure de cobalt ne se trouve pas dans la nature; on le connaît sous plusieurs aspects : quand il a été fondu, il est d'un gris-jaunâtre avec l'éclat métallique; il ressemble alors un peu au sul-

Digitized by Google

fure de fer; dans l'autre cas, il a l'apparence de la plombagine; lorsqu'on l'obtient par voie humide, il est noir et pulvérulent. On peut l'obtenir directement en chauffant le cobalt à une température élevée au milieu de la vapeur de soufre : la combinaison s'opère avec un grand dégagement de chaleur et production d'une vive lumière; le sulfure qui reste est fondu, et a l'aspect cristallin. On peut le préparer en chauffant au rouge un mélange d'oxyde de cobalt et de soufre; si l'on y ajoute de la potasse, le sulfure de cobalt se trouve disséminé dans la masse, qui, traitée par l'eau pour dissoudre le sulfure de potassium, laisse celui de cobalt avec l'aspect de la plombagine : lorsqu'on chauffe fortement les autres sulfures de cobalt, ils perdent une partie de leur soufre, et il reste du protosulfure. Il est composé de :

Cobalt	64,7
Soufre.	35,3
	100,0

Ce sulfure forme une combinaison avec le protoxyde, lorsqu'on essaye de décomposer le sulfate de cobalt par le gaz hydrogène à la chaleur rouge; la réaction s'opère entre 2 équivalents de sulfate et 5 d'hydrogène, et produit 1 équivalent d'oxyde, 1 de sulfure, 1 d'acide sulfureux et 5 d'eau : $2\,(CoO,SO^3) + 5\,H = (CoO + CoS) = SO^2 = 5HO$.

SESQUISULFURE DE COBALT, $Co^2\,S^3 = 106$ ou 1338.

Ce sulfure a été trouvé à l'état naturel dans deux localités; il est ordinairement en masse, rarement cristallisé; il est gris d'acier, et a l'éclat métallique; celui que l'on obtient artificiellement est gris brun. On peut le considérer comme un sulfure salin composé de 1 équivalent de proto et de 1 de bisulfure de cobalt; car, lorsqu'on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, il y a dégagement d'un peu de gaz sulfhydrique, formation de protochlorure de cobalt, et il reste du bisulfure.

On obtient ce sulfure en faisant passer du gaz sulfhydrique sur du sesquioxyde de cobalt chauffé à une chaleur presque rouge : il est composé de :

Cobalt.	55
Soufre.	45
	100

Digitized by Google

Les sulfures naturels contiennent toujours du fer et du cuivre en quantité variable. Voici la composition que l'analyse a trouvée dans 2 échantillons, 1° de Musen dans le pays de Siegen, 2° de Riddarhyttan en Suède :

	1°	2°
Cobalt.	53,35	43,20
Cuivre..	0,97	14,40
Fer.	2,30	3,53
Soufre.	42,25	38,50
Gangue ou perte.	1,13	0,37
	100,00	100,00

Il est évident que, surtout dans celui de Riddarhyttan, il y a un mélange de sulfure de cobalt et de sulfure de cuivre.

BISULFURE DE COBALT, CoS^2 = 61 ou 769.

Ce composé est pulvérulent, noir, sans éclat; il n'est attaqué que par l'acide nitrique et l'eau régale. Le moyen le plus sûr de l'obtenir pur est de traiter le sesquisulfure par l'acide chlorhydrique; on peut le préparer aussi en chauffant 2 parties de carbonate de cobalt avec 3 de soufre, dans une cornue de verre, jusqu'à ce qu'il ne se distille plus de soufre : dans cette opération il se dégage des acides carbonique et sulfureux; mais le produit ainsi obtenu contient toujours un peu de sesquisulfure qu'il faut enlever au moyen de l'acide chlorhydrique. Il est composé de :

Cobalt.	47,54
Soufre.	52,46
	100,00

SULFATE DE COBALT, CoO, SO^3 = 77 ou 969.

Le sulfate de cobalt peut cristalliser; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 43,9 pour 100 d'eau de cristallisation; ils sont d'un rouge foncé; 100 parties d'eau en dissolvent environ 4,2 à la température ordinaire : les cristaux sont efflorescents dans l'air sec. Ce sel est insoluble dans l'alcool; il se décompose, comme la plupart des sulfates, à une forte chaleur rouge : il reste de l'oxyde de cobalt,

Digitized by Google

qui est d'un bleu noirâtre. On l'obtient en traitant le métal par l'acide sulfurique concentré bouillant, ou mieux l'oxyde de cobalt par l'acide sulfurique affaibli. Il est composé de :

Oxyde de cobalt.	48,05
Acide sulfurique..	51,95
	100,00

Lorsqu'on traite sa dissolution par une quantité de potasse ou de soude caustique, qui ne puisse saturer qu'une partie de l'acide, le précipité que l'on obtient est un sel basique insoluble dans l'eau.

Il forme, avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque, des sels doubles cristallisables qui contiennent 1 équivalent de chacun des deux sels combinés qui cristallissent de la même manière que les sels doubles correspondants produits par la magnésie et contenant comme eux 6 équivalents d'eau.

Le sulfate de cobalt anhydre peut absorber une grande quantité de gaz ammoniac sec, et produit une poudre blanche dont la formule est, d'après M. Rose : $Co\,SO^3, 3\,NH^3$.

On trouve à Bieber, près de Hanau, un sulfate double de cobalt et de magnésie, que les minéralogistes désignent sous le nom de *vitriol de cobalt :* il doit être représenté, selon M. Winckelblech, par la formule : $MgO, SO^3 + CoO, SO^3 + 14\,HO$. Deux analyses d'un minéral de ce nom et de la même localité avaient donné :

	Beudant.	Kopp.
Oxyde de cobalt.	28,7	38,71
Oxyde de fer.	0,9	»
Acide sulfurique.	30,2	19,74
Eau.	40,2	41,55
	100,0	100,00

On voit que la seconde analyse correspond à un sulfate bibasique.

SULFITE DE COBALT, $Co\,O, SO^2$ = 69 ou 869.

Ce sel est un peu soluble à chaud, mais très-peu soluble à froid. Lorsqu'on laisse refroidir la dissolution bouillante, le sel se dépose en petits cristaux grenus, rouges, contenant 41 pour 100 d'eau de cristallisation, ce qui correspond à environ 5 ½ équivalents : Berzélius a pensé qu'il devait y avoir, dans ce cas, un mé-

Digitized by Google

lange de cristaux à 5 équivalents, et d'autres à 6 équivalents d'eau. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution refroidie, il se forme des flocons rouges qui retiennent de l'eau, quoiqu'ils ne soient pas cristallins. Pour préparer ce sel, on fait passer un courant de gaz acide sulfureux à travers de l'eau tenant en suspension du carbonate de cobalt, et maintenue en ébullition pendant tout le temps de l'opération; on peut aussi traiter le carbonate de cobalt par l'acide sulfureux liquide.

HYPOSULFATE (Dithionate) DE COBALT, $CoO, S^2O^5 = 109$ ou 1369.

On obtient ce sel en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de cobalt: il est très-soluble dans l'eau; on ne l'a encore obtenu qu'en croûtes cristallines, inaltérables à l'air, et contenant de l'eau de cristallisation, dont la proportion n'a pas été déterminée: il peut se combiner avec 5 équivalents d'ammoniaque.

HYPOSULFITE (Dithionite) DE COBALT, $CoO, S^2 O^2 = 85$ ou 1069.

Les cristaux de ce sel contiennent 6 équivalents ou 38,65 pour 100 d'eau : ils sont rouges; leur dissolution est bleue : il ressemble d'ailleurs, de tous points, pour la constitution, à l'hyposulfite de magnésie, avec lequel il est isomorphe, et se prépare de même.

SÉLÉNITE DE COBALT.

Le sélénite neutre est insoluble, et s'obtient par double décomposition; il se dissout dans un excès d'acide sélénieux. Cette dissolution est incristallisable par l'évaporation : le sel forme une masse solide qui a l'apparence d'un vernis transparent, brillant, d'un rouge pourpre.

CARBONATE DE COBALT, $Co\,O, CO^2 = 59$ ou 744.

On n'obtient pas le carbonate seul par les doubles décompositions; c'est toujours une combinaison de carbonate et d'hydrate d'oxyde

Digitized by Google

de cobalt. La proportion d'hydrate varie selon que l'on opère à chaud ou à froid. Cette combinaison contient une autre proportion d'eau, variable aussi, qui produit ainsi un autre hydrate du produit complexe; c'est au moins ainsi que l'on traduit la quantité d'eau qui se trouve en plus de ce qui est nécessaire pour constituer un monohydrate de l'oxyde. 1° Lorsqu'on précipite un sel de cobalt par une dissolution de carbonate alcalin à froid, le produit, qui est d'un rouge pâle, a pour formule : $2\,(CoO, CO^2) + (CoO, HO) + 5\,HO$. 2° Quand on opère à chaud, le dépôt est représenté par $2\,(CoO, CO^2) + 3\,(CoO, HO) + HO$: on obtient cette composition en lavant longtemps, ou en soumettant à l'ébullition le produit obtenu à froid. 3° Enfin, suivant M. Beetz, si l'on fait bouillir dans une cornue l'une quelconque des deux combinaisons précédentes, avec une quantité suffisante de carbonate de soude, le précipité finit par devenir d'un beau bleu-indigo, qui devient vert par l'exposition à l'air ou par un lavage prolongé : ce composé aurait, selon ce chimiste, une composition qui serait représentée par la formule : $CoO, CO^2 + 3\,(Co\,O, HO) + HO$. Cette formule est celle du précipité obtenu à chaud, moins 1 équivalent de carbonate de cobalt. Cette transformation serait très-simple à expliquer, s'il se formait un carbonate double de cobalt et de soude, soluble comme celui d'ammoniaque et de cobalt, à équivalents égaux ; autrement il faut supposer que le carbonate de soude pendant l'ébullition se transforme en sesquicarbonate, en enlevant l'acide carbonique d'une partie du carbonate de cobalt. Voici d'ailleurs la composition de ces trois carbonates :

	1er.	2e.	3e.
Oxyde de cobalt.	62,78	70,0	72,13
Acide carbonique.	18,40	16,5	10,57
Eau.	18,82	13,5	17,30
	100,00	100,0	600,00

CARBONATE DE COBALT DE D'AMMONIAQUE, $CoO, CO^2 + NH^4O, CO^2$.

Ce sel est soluble; la dissolution est d'un rouge foncé; lorsqu'on l'évapore, ce sel se décompose, le cobalt se suroxyde, et se dépose de poudre brun-noirâtre; on l'obtient en dissolvant directement le carbonate de cobalt dans le carbonate d'ammoniaque.

Digitized by Google

BORATE DE COBALT.

On obtient ce sel par double décomposition ; il se dépose en poudre rouge clair ; il est fusible, et donne un verre bleu qui pourrait être employé comme couleur.

SILICATE DE COBALT, SMALT, AZUR.

Le silicate de cobalt pur n'offre aucun intérêt ; mais dans les arts on prépare, au moyen du cobalt, de la potasse et du sable parfaitement blanc, un verre d'un bleu intense, qui est connu sous le nom de *smalt*. Cette préparation se fait au moyen du sulfoarséniure de cobalt naturel, auquel on fait subir un grillage aussi complet que possible pour dégager l'arsenic et le soufre : c'est cette mine ainsi grillée que l'on mêle avec une quantité convenable de potasse et de sable blanc pour fondre dans un pot de verrerie ; le verre qui se forme présente une couleur bleue très-intense ; lorsqu'il est parfaitement fondu, il se forme au fond du creuset un culot d'aspect métallique qui est composé de fer, de nickel et d'arsenic, il est connu sous le nom de *speiss*, et sert à obtenir le nickel. La matière vitreuse est coulée, puis bocardée quand elle est refroidie, et enfin réduite en poudre sous des meules. On soumet cette poudre à l'action de l'eau pour tirer, par des décantations successives, les parties les plus fines, que l'on sépare ainsi selon les degrés de finesse ; celles qui sont plus grossières doivent être repassées sous les meules pour être traitées de même.

Les parties les plus fines sont moins foncées en couleur ; on les distingue dans le commerce par les dénominations *d'azur* de 1er, 2e, 3e, 4e feu, quoique toutes n'aient subi qu'une seule fusion.

Cet azur est employé pour colorer les émaux, la porcelaine, le verre, etc. ; on s'en sert aussi pour azurer le papier et le linge. C'est principalement en Allemagne que cette préparation se fait.

La composition de cet azur n'est pas toujours la même.

PHOSPHURE DE COBALT.

Lorsqu'on chauffe le cobalt au rouge, et que l'on projette sur lui successivement de petits fragments de phosphore, on obtient un culot

Digitized by Google

gris-blanc, cristallin, lamelleux, fragile, qui ne contient que 6 pour 100 de phosphore. Si l'on chauffe le sous-phosphate de cobalt dans un courant de gaz hydrogène, on obtient un autre phosphure, qui peut être représenté, d'après M. H. Rose, par la formule, $Co^3 P$; et, selon Pelletier, quand on fond un mélange de phosphate acide de chaux, d'oxyde de cobalt et de charbon, on en produit un autre qui serait représenté par $Co^4 P$.

PHOSPHATE DE COBALT, $(CoO)^2, PO^5 = 146$ ou 1838.

Ce sel est insoluble, bleu-violacé, tirant sur la couleur fleur de pêcher; il est soluble dans un excès d'acide phosphorique : la dissolution est d'un rouge-violet foncé. On l'obtient par double décomposition. Il est employé pour préparer une belle couleur bleue connue sous le nom de *bleu Thénard*, que l'on obtient en mêlant ce sel avec 1 ½, 2 ou 3 fois son poids d'alumine, ou 1 partie de phosphate hydraté et 8 d'alumine en gelée, en volumes : le mélange doit être aussi intime que possible, et les deux oxydes exempts de fer. On dessèche le mélange à l'étuve; puis on chauffe alors dans un creuset couvert à une forte chaleur. Il arrive quelquefois qu'elle a une nuance verdâtre qui est produite par l'action des gaz réducteurs : on empêche cet effet en plaçant le creuset qui contient le mélange dans un autre au fond duquel on met un peu de peroxyde de manganèse qui dégage assez d'oxygène pendant l'opération pour empêcher cet accident de se produire. A la lumière artificielle cette couleur tire sur le violet. Elle est cependant préférée à l'outremer artificiel par les peintres, parce que les tons en sont moins crus; mais l'outremer naturel lui est supérieur.

PHOSPHITE DE COBALT, $(CoO)^2, PO^3$.

Ce sel est à peine soluble, d'un rouge clair ; il s'obtient par double décomposition; la chaleur le décompose, comme tous les phosphites, en produisant du phosphate de cobalt.

Digitized by Google

HYPOPHOSPHITE DE COBALT, CoO, PO.

Ce sel cristallise facilement en octaèdres réguliers d'un beau rouge, efflorescents, contenant 8 équivalents d'eau de cristallisation. On l'obtient en traitant l'oxyde de cobalt hydraté par l'acide hypophosphoreux.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'hypophosphite de chaux avec de l'oxalate de cobalt, on ne précipite pas toute la chaux, et l'on obtient un hypophosphite de chaux et de cobalt; il cristallise en octaèdres qui, bien que contenant seulement 3 équivalents d'eau de cristallisation, sont plus facilement efflorescents que le sel précédent.

ARSENIURE DE COBALT.

On rencontre dans la nature plusieurs combinaisons d'arsenic et de cobalt qui contiennent presque toutes du soufre, et toutes du nickel, du fer, etc. Ces divers minéraux sont distingués par des dénominations particulières. C'est de ces diverses combinaisons que l'on retire tout le cobalt qui sert dans les arts, en les soumettant à un grillage énergique qui transforme les métaux en oxydes, le soufre et l'arsenic en acide sulfureux qui se perd par les cheminées, et en acide arsenieux dont les vapeurs, passant par un système de chambres de condensation, se refroidissent et s'y déposent en poussière jaunâtre que l'on recueille lorsque la quantité en est assez considérable; c'est en traitant de la métallurgie que nous décrirons cette opération.

Ces arseniures et sulfoarseniures sont désignés par les minéralogistes sous les noms de *cobalt arsenical*, *cobalt gris*, etc. C'est ce dernier qui est le plus riche, mais, dans les divers gisements, il ne se présente pas avec le même degré de pureté; celui de Tunaberg en Suède, qui est parfaitement cristallisé, dont l'éclat métallique est très-vif, est le plus pur et le plus riche par conséquent. Le cobalt arsenical ne contient pas toujours du soufre; et en général il n'en contient pas 1 pour 100 : on le trouve principalement en Saxe, en Bohême, dans la Hesse, le Hanau : en France il s'en rencontre, mais en petite quantité, à Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges; à Allemont dans le Dauphiné; dans les vallées de Luchon et de Jus, et dans les Pyrénées françaises : sa composi-

Digitized by Google

tion varie beaucoup. Voici les extrêmes et la moyenne résultant d'un grand nombre d'analyses.

	Schneiberg.	Gisement inconnu.		Moyenne.
Cobalt	5,0	28,0		15,07
Nickel.	9,8	»		3,19
Fer.	4,2	6,3		8,11
Arsenic.	81,0	65,7		73,26
	100,0	100,0	Soufre. . . .	0,36
				99,99

Le cobalt gris, que l'on nomme aussi *cobalt éclatant*, est toujours un sulfoarséniure; il ne contient pas ordinairement de nickel : cependant, dans la collection de l'École des mines, il en existe une variété dont on ne connaît pas l'origine, et qui contient 10,4 pour 100 de ce métal. La composition moyenne est :

	Moyenne.	Maximum en cobalt.		Minimum en cobalt.
Cobalt. . . .	28,90	39,0		18,5
Fer	8,50	2,0		16,3
Arsenic . . .	42,30	34,7		45,0
Soufre. . . .	20,04	21,7		19,1
	99,74	97,4	Cuivre. . . .	0,7
				99,6

ARSÉNIATE DE COBALT, $(CoO)^3, AsO^5$.

On rencontre ce sel tout formé dans la nature ; ordinairement il a l'aspect terreux; mais quelquefois il est cristallisé : il est d'un rose violacé, fleur de pêcher, quelquefois d'un rouge de sang; il est toujours hydraté. Les cristaux sont des prismes aciculaires à 4 faces ou des pyramides hexagonales très-aiguës. L'arséniate de cobalt de Schneiberg a été trouvé, par Bucholz, composé de :

Oxyde de cobalt.	39,2
Acide arsénique	37,9
Eau	22,9
	100,0

On le prépare en grand dans les arts, qui s'en servent pour colorer le verre en bleu. L'acide arsénique ne joue aucun rôle

Digitized by Google

comme colorant; on le connaît dans le commerce sous le nom de *chaux métallique*. On suit plusieurs procédés pour le préparer : 1° On pulvérise le minerai, et on le mêle avec 2 fois son poids de potasse du commerce et le dixième de son poids de sable siliceux. Le mélange est alors soumis à une forte chaleur; la masse fond; et, quand l'opération est terminée; elle se trouve transformée en scories contenant des sulfures de potassium et de fer, de cuivre et d'arsenic, tandis qu'au-dessous on trouve un culot métallique qui ne contient plus que de l'arseniure de cobalt presque pur. On dissout alors ce culot concassé dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique; ce qui est plus économique que d'employer l'acide nitrique seul. Il se forme, pendant la réaction, des arséniates de protoxyde de cobalt et de sesquioxyde de fer. Lorsque l'action de l'acide est achevée sur un excès de minerai, on décante la liqueur éclaircie, et l'on y ajoute peu à peu du carbonate de potasse ou de soude en dissolution tant qu'il se forme un précipité blanc qui est l'arséniate de sesquioxyde de fer. Dès que l'on voit le précipité prendre une teinte rouge, on cesse d'ajouter des carbonates alcalins; on laisse déposer pour décanter la liqueur claire; on jette le dépôt sur des toiles pour ajouter la liqueur filtrée à celle qui a été décantée; et l'on y verse alors une nouvelle quantité de dissolutions alcalines jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité : ce dernier est ensuite lavé et séché. 2° On peut l'obtenir par la voie sèche dans un assez grand état de pureté; mais le culot obtenu par la première fusion doit être alors traité par une nouvelle quantité de potasse avec laquelle on le mêle après l'avoir pulvérisé : les scories que l'on obtient par cette seconde fusion sont colorées en bleu par une petite quantité de cobalt; on les utilise pour préparer le smalt.

Le culot métallique que l'on obtient est, cette fois, de l'arséniure de cobalt ne contenant plus de fer; par un grillage exécuté à une basse température au commencement de l'opération, puis au rouge, on transforme le tout en chaux métallique rouge foncé. Cette dernière méthode est plus économique; l'on peut agir en même temps sur des quantités plus considérables, et l'on évite la dépense d'acides, qui est assez considérable.

ARSÉNITE DE COBALT, $(CoO)^2 . AsO^3$.

On ne le rencontre que rarement dans la nature; il ressemble à l'arseniate; il est insoluble dans l'eau; on l'obtiendrait par double

Digitized by Google

décomposition : la chaleur le décompose; une partie de l'acide arsenieux se volatilise; traité par l'acide nitrique, il se change en arseniate.

L'arséniate de cobalt pourrait être employé à la place du phosphate pour préparer le bleu Thénard, en le mêlant de même avec de l'alumine et en chauffant convenablement après avoir desséché le mélange. Le bleu préparé de cette manière coûterait beaucoup moins cher, en employant pour cela la chaux métallique obtenue par voie humide.

ALLIAGES DE COBALT.

Le cobalt ne forme pas d'alliages qui aient de l'importance ; il s'allie facilement avec le fer, le nickel, le zinc, etc., mais difficilement avec le plomb et l'argent. Nous verrons cependant, en parlant de ce dernier métal, qu'il contribue à modifier ses propriétés, quoiqu'il n'y entre qu'en très-faibles proportions.

ANALYSE DES MINERAIS DE COBALT.

La séparation du cobalt des corps précédemment étudiés présente, dans quelques cas, des difficultés qui nécessitent l'emploi de procédés particuliers.

Pour séparer le cobalt de l'arsenic, le moyen le plus exact consiste à traiter cette combinaison mise en poudre par un courant de gaz chlore parfaitement sec; l'appareil est composé d'un tube A (*fig.* 275), auquel est soufflée une ampoule B; la matière à ana-

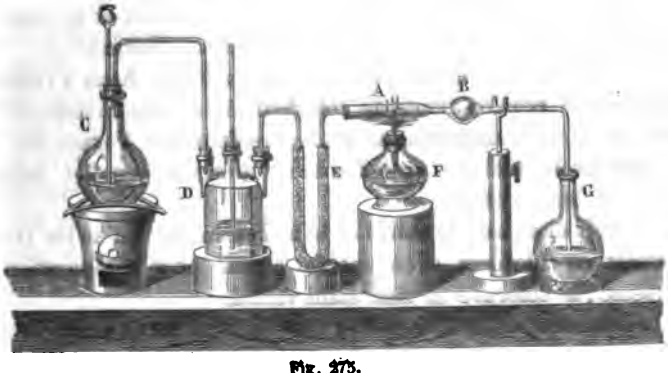


Fig. 275.

lyser est placée en B; le chlore dégagé d'un ballon, C, est lavé dans le flacon D, puis desséché dans le tube en U, E, qui contient

Digitized by Google

des fragments de chlorure de calcium fondu. Lorsque l'appareil est plein de chlore, on chauffe la partie A au moyen d'un lampe à alcool F; le chlore est immédiatement absorbé et produit du sesquichlorure de cobalt et du chlorure d'arsenic : ce dernier, très-volatil, entre en vapeur, il vient se condenser dans l'ampoule B et dans le vase G contenant de l'eau qui retient le chlorure non condensé.

Pour séparer le cobalt des métaux alcalins ou alcalino-terreux, on traite leur dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque ; sa séparation de la magnésie se fait de la même manière ; mais il faut ajouter préalablement à la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, sans quoi la moitié de la magnésie serait précipitée avec l'oxyde de cobalt. On sépare ce métal de l'alumine en traitant la dissolution par un excès de potasse qui redissout l'alumine et laisse l'oxyde de cobalt, ou bien en acidifiant la dissolution et y ajoutant de l'ammoniaque en excès qui précipite seulement l'alumine.

L'oxyde de manganèse est plus difficile à séparer que les métaux précédents ; on doit traiter les deux oxydes par un courant de gaz chlorhydrique qui les transforme en chlorure et produit de l'eau, dans un appareil semblable à celui de la *fig.* 275, moins le flacon laveur D et le tube desséchant E qui sont inutiles : lorsqu'on a terminé cette réaction, on enlève l'appareil qui dégage le chlore pour le remplacer par un flacon à tubulures dégageant de l'hydrogène, qui doit être lavé et séché. Lorsque l'appareil est entièrement plein d'hydrogène, on chauffe les chlorures que l'on a produits : le chlorure de cobalt est seul réduit à l'état métallique. Quand l'opération est terminée, on laisse refroidir au milieu du courant de ce gaz ; puis on traite par l'eau, qui dissout le chlorure de manganèse resté intact et laisse le cobalt métallique.

La séparation du fer est facile : on fait passer ce métal à l'état de sesquioxyde, puis on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite un excès d'ammoniaque qui ne précipite que l'oxyde de fer.

Nous avons indiqué précédemment divers moyens de séparer le nickel de ce métal.

On ne peut séparer le cobalt et le nickel du zinc qu'en les transformant en chlorures, et en opérant comme pour la séparation de l'arsenic, le chlorure de zinc étant volatil.

Le cobalt se dosant à l'état d'oxyde, et ce métal pouvant se suroxyder facilement, on pourrait commettre des erreurs si l'on n'était pas certain de son degré d'oxydation ; il faut donc le ramener entièrement à l'état de protoxyde : on obtient ce résultat facilement

Digitized by Google

en chauffant l'oxyde dans un courant d'hydrogène au moyen d'un appareil semblable à celui de la figure 275.

CHROME, Cr = 26,2 ou 328.

Le chrome se rencontre dans la nature à l'état métallique, dans quelques aérolithes; il y est combiné avec le fer, le nickel, etc.; dans tous les autres cas, il n'est qu'à l'état d'oxyde colorant un grès quartzeux, ou combiné avec l'oxyde de fer, et à l'état d'acide chromique combiné avec l'oxyde de plomb. C'est dans ce dernier minéral, qui était connu sous le nom de *plomb rouge* de Sibérie, que Vauquelin le découvrit en 1797. Le nom qu'il lui donna vient du grand nombre de produits diversement colorés auxquels ce métal peut donner lieu. C'est l'oxyde de chrome qui colore l'émeraude, la diallage, etc., et l'acide chromique qui colore le rubis.

Le chrome est très-difficile à fondre; il est d'un blanc grisâtre, très-dur, et peut prendre un beau poli; il raye le verre : sa densité est 6,6; quand il a été fondu, il ne s'oxyde pas à froid au contact de l'air, mais au rouge il absorbe facilement l'oxygène : il est presque inattaquable par les acides les plus énergiques, même l'eau régale; en masse spongieuse ou pulvérulente, il brûle assez vivement quand on le chauffe au rouge sombre. Les alcalis caustiques ou carbonatés l'attaquent facilement à la température rouge; au contact de l'air, celui-ci le fait passer à l'état d'acide chromique qui se combine avec l'alcali employé.

Pour préparer ce métal, on chauffe son oxyde, mêlé avec le cinquième de son poids de charbon, à un violent feu de forge, dans un creuset brasqué; si l'on chauffait l'oxyde seul dans la brasque, il n'y aurait que les portions en contact avec elle qui seraient réduites à l'état métallique : on obtient ainsi un culot poreux, qui est un carbure de cobalt. Pour enlever le carbone, on doit réduire ce carbure en poudre, le mêler avec 5 ou 6 pour 100 de son poids d'oxyde de chrome : on comprime ce mélange dans un petit creuset de porcelaine que l'on place dans la brasque d'un autre creuset, et l'on chauffe le plus fortement possible à la forge : le métal pur se trouve en masse agglutinée, mais non fondue.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

Le chrome forme un grand nombre de combinaisons avec l'oxygène : 4 oxydes, dont 2 salins, et 2 acides.

Les deux oxydes simples sont, le protoxyde CrO, le sesquioxyde Cr^2O^3; les deux oxydes salins sont représentés par la formule Cr^3O^4, qui est une combinaison du proto et du sesquioxyde, correspondant à l'oxyde magnétique du fer, et par une formule CrO^2 dans laquelle on peut trouver une combinaison du protoxyde CrO avec l'acide chromique CrO^3; sa formule devrait être alors Cr^2O^4, à moins de supposer que les deux composants se dédoublent en se combinant.

Les deux acides sont : l'acide chromique CrO^3, qui est l'analogue des acides sulfurique, manganique et ferrique; enfin l'acide perchromique Cr^2O^7, qui correspond aux acides perchlorique, periodique, permanganique.

Le protoxyde et l'acide chromique sont les seules de ces combinaisons qui aient de l'importance au point de vue des applications industrielles.

PROTOXYDE DE CHROME, CrO = 34,2 ou 428.

Cet oxyde est très-peu stable; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en un oxyde salin dont la formule est Cr^3O^4. On l'obtient en décomposant le protochlorure par la potasse ou la soude caustique; celles-ci produisent un précipité brun-noirâtre, qui est le protoxyde hydraté. Quand on veut le dessécher par la chaleur, même dans un vase clos, il se suroxyde aux dépens de l'eau dont l'hydrogène se dégage. On n'a donc pas pu l'analyser directement. Sa composition a été déduite de celle du protochlorure, et correspond à :

Chrome.	76,64
Oxygène.	23,36
	100,00

SESQUIOXYDE DE CHROME, Cr^2O^3 = 110,6 ou 956.

Cet oxyde de chrome colore en vert une roche granitoïde, disséminée à la surface du sol aux Écouchets, à moitié chemin de la

Digitized by Google

route de Conches au Creusot, dans le département de Saône-et-Loire; la quantité d'oxyde de chrome qui y entre est variable; et elle est de 10,5 à 2,5 pour 100; le reste est de l'alumine et de la chaux. On l'a trouvé dans une roche du même genre en Sibérie : cette dernière contient une plus grande quantité de cet oxyde.

L'oxyde de chrome pur est d'un beau vert, dont la nuance et l'aspect varient selon le procédé au moyen duquel on l'a obtenu ; il est très-difficile à fondre; l'hydrogène ne le réduit pas; le carbone ne le réduit que difficilement à une température très-élevée : quand on le chauffe au rouge, il présente un phénomène d'ignition qui ne change pas sa composition, mais alors les acides ne peuvent presque plus l'attaquer. Il forme un hydrate que l'on obtient en décomposant la dissolution d'un de ses sels par un alcali. Cet hydrate est d'un gris-verdâtre; il se dissout très-facilement dans les acides. Chauffé au rouge avec un alcali ou un oxyde alcalino-terreux, au contact de l'air, il se change en acide chromique et forme des chromates.

L'oxyde de chrome est employé dans les arts pour colorer en vert les cristaux, les émaux, la porcelaine, etc. On l'obtient par un grand nombre de procédés, qui ne le donnent pas de la même nuance. Le procédé le plus ancien est celui qui consiste à décomposer le chromate de sous-oxyde mercure par sa chaleur : l'oxyde de mercure se réduit, et le mercure se volatilise, tandis que l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se change en sesquioxyde $2(Hg^2O, CrO^3) = Cr^2O^3 + 4\,Hg + 5\,O$. L'oxyde ainsi préparé ne donne cependant pas toujours une nuance parfaite, parce que, le minerai de chrome contenant souvent du manganèse, il se forme du manganésiate de potasse en même temps que du chromate; d'où il résulte du manganésiate de mercure dont l'oxyde de manganèse reste avec celui de chrome après la décomposition et altère la nuance, parce qu'il colore en violet : cependant, selon Dulong, il paraît que la présence d'une petite quantité de cet oxyde donne une plus belle couleur verte au grand feu des fours à porcelaine; et l'oxyde obtenu par ce procédé est toujours supérieur à celui que donnent tous les autres. On peut aussi le préparer : 1° en chauffant au rouge naissant un mélange de chromate de potasse et de soufre, qui donne un mélange de sulfate de potasse et de sulfure de potassium soluble, et d'oxyde de chrome, en prenant 1 équivalent de bichromate et 1 de soufre; on n'a que du sulfate de potasse et un de sesquioxyde :

$$KO, 2\,CrO^3 + S = KO, SO^3 + Cr^2O^3.$$

Digitized by Google

L'oxyde obtenu par ce procédé, qui est dû à M. Lassaigne, est très-beau. On peut opérer cette réaction par la voie humide en remplaçant le soufre par un polysulfure alcalin et en maintenant l'ébullition pendant longtemps.

2° En chauffant un mélange de 1 de bichromate de potasse, 1 de chlorure d'ammonium ou chlorhydrate d'ammoniaque, 1 de carbonate de potasse. On introduit le mélange dans un creuset; la moitié de l'ammoniaque se combine avec l'acide carbonique du carbonate de potasse, le chlore avec le potassium; l'autre moitié de l'ammoniaque se décompose; son hydrogène se combine avec la moitié de l'oxygène de l'acide chromique, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique avec l'oxygène de la potasse; le nitrogène se dégage en même temps que l'eau et le carbonate d'ammoniaque produits :

$$KO, 2\,CrO^3 + KO, CO^2 + 2\,(NH^3, HCl) = 2\,KCl + Cr^2O^3 + NH^3, CO^2 + 5\,HO + N.$$

3° En chauffant au rouge-blanc du bichromate de potasse, la moitié de l'acide chromique perd la moitié de son oxygène et se transforme en oxyde de chrome; il reste du chromate neutre.

$$2\,(KO, 2\,CrO^3) = Cr^2O^3 + 2\,(KO, CrO^3) + O^3.$$

L'oxyde que l'on obtient par ce procédé est le plus beau; il se présente sous forme de paillettes cristallines d'un vert plus foncé et plus franc que les autres.

Cet oxyde peut être préparé par voie humide en décomposant le sesquichlorure de chrome par un carbonate alcalin ou en traitant le chromate de potasse par l'acide chlorhydrique bouillant mêlé d'alcool : il se forme du chlorure de potassium; l'alcool réduit l'acide chromique mis en liberté, et l'oxyde de chrome se dépose. Si l'on mettait un excès d'acide chlorhydrique, on obtiendrait le sesquichlorure de chrome. On peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; il se forme alors de l'alun de chrome que l'on décompose de même par un carbonate alcalin ou par l'ammoniaque. On peut remplacer l'alcool par un sulfure alcalin; l'acide sulfhydrique, qui devient libre en même temps que l'acide chromique, le décompose : $3\,HS + 2\,CrO^3 = 3\,HO + Cr^2O^3 + 3\,S$. On a donc un mélange de sesquioxyde de chrome et de soufre : on enlève ce dernier par une dissolution alcaline; on filtre; on lave, dans ce cas, comme lorsqu'on se sert de l'alcool, puis on calcine.

On peut enfin obtenir le sesquioxyde de chrome anhydre cristallisé régulièrement, sous forme de rhomboèdres plus ou moins

Digitized by Google

modifiés, isomorphes avec le corindon (alumine) : présentant la même dureté, ils rayent facilement le quartz; leur densité est de 5,2. Pour arriver à ce résultat, on fait passer dans un tube de porcelaine, chauffé à une forte température rouge, un composé que nous décrirons plus loin sous le nom d'acide *chlorochromique*, ayant pour formule CrO^2Cl, qui, comme on le voit, est de l'acide chromique dans lequel un des trois équivalents d'oxygène est remplacé par un de chlore. Dans cette réaction, qui s'opère sur 2 équivalents de ce corps, on obtient 1 équivalent de sesquioxyde de chrome, 2 de chlore et 1 d'oxygène :

$$2\,(CrO^2Cl) = Cr^2O^3 + 2\,Cl + O.$$

L'oxyde mis en liberté se dépose, sur les parois du tube, en cristaux qui peuvent avoir 2 millimètres et même plus de longueur.

Dans la nature, il existe à l'état de combinaison avec le protoxyde de fer; ce minéral est analogue par sa constitution, au fer oxydulé des minéralogistes dont la composition est représentée par $FeO + Fe^2O^3$: dans le fer chromé, le sesquioxyde de fer est remplacé par celui de chrome; et il a pour formule FeO,Cr^2O^3. Ce minéral a d'abord été trouvé dans le département du Var; sa composition a été reconnue par Vauquelin : on l'a depuis trouvé aux environs de Nantes dans une serpentine, puis en quantité aux environs de Baltimore, à Harford et à Harhill, à l'Ile-aux-Vaches près d'Haïty, en Suède, sur les bords du Viasga, dans l'Oural, à Silberberg en Silésie, à Krieglack en Styrie; en Asie mineure, il en vient des quantités considérables de Smyrne pour les besoins des arts; car c'est dans ce produit naturel que l'on puise tout le chrome qui est ensuite transformé soit en oxyde, soit en chromates divers. La richesse de ces fers chromés est très-variable, et semble constituer deux variétés; car dans les uns la proportion de cet oxyde est d'environ 20 pour 100, et dans les autres seulement 10; tous contiennent de l'alumine. Dans le principe, on avait pensé que le chrome était dans ce minéral à l'état de protoxyde CrO, et le fer à l'état de sesquioxyde : s'il en était ainsi, la proportion d'oxyde de fer serait en raison inverse de celle d'alumine, tandis que c'est l'oxyde de chrome qui varie; dans l'une des variétés, la moyenne est de 35, dans l'autre, de 54 pour 100 : la quantité d'oxyde de fer est sensiblement la même dans tous les échantillons.

Le fer chromé se rencontre quelquefois cristallisé en octaèdres réguliers, comme le fer oxydulé : on le trouve dans les sables de quelques

Digitized by Google

ruisseaux, comme à l'Ile-aux-Vaches ; il est alors mêlé avec du quartz du fer titané, et souvent des zircons, etc. Il n'est pas attirable à l'aimant : c'est probablement cette propriété qui avait fait supposer que le fer s'y trouvait à l'état de sesquioxyde.

Le sesquioxyde de chrome est composé de :

Chrome.	70,1
Oxygène.	29,9
	100,0

Les deux autres oxydes sont sans importance.

ACIDE CHROMIQUE, CrO^3 = 50,2 ou 628.

L'acide chromique est plus important pour les arts que l'oxyde ; car ses applications sont beaucoup plus étendues. Cet acide est très-soluble dans l'eau ; il peut cependant cristalliser généralement en prismes déliés ; on pense toutefois que ce sont des octaèdres très-aigus ; il est alors d'un beau rouge rubis ; quand on le dessèche, il paraît noir, mais, en attirant l'humidité de l'air, il redevient d'un beau rouge ; sa dissolution est jaune. La chaleur le décompose en oxygène et oxyde de chrome : dans quelques cas, si cette réaction est opérée vivement par une forte chaleur, les cristaux fondent d'abord, puis se décomposent tout d'un coup en produisant une vive lumière. La dissolution aqueuse de cet acide, exposée à la lumière solaire, se décompose, et, dégageant de l'oxygène, il se dépose de l'oxyde de chrome de la formule CrO^2, que l'on obtient aussi en traitant la dissolution d'un chromate alcalin par celle d'un sel de sesquioxyde de chrome dont l'acide se combine avec l'alcali du chromate ; l'oxyde de chrome et l'acide chromique, mis simultanément en liberté, et se rencontrant à l'état naissant, se combinent : le précipité est jaune pâle, si l'on verse le chromate dans le sel de chrome ; il est brun, si l'on verse le sel de chrome dans le bichromate : les deux produits ne sont donc pas les mêmes. Il est probable que l'oxyde de chrome et l'acide chromique peuvent se combiner en diverses proportions.

L'acide chromique est soluble dans l'alcool. Si l'on expose cette dissolution à la lumière ou à la chaleur, l'acide se décompose en se transformant en sesquioxyde de chrome qui se dépose ; il se produit de l'éther ; l'acide n'est cependant pas entièrement décomposé ;

Digitized by Google

car la dissolution filtrée est jaunâtre et l'ammoniaque l'en précipite rien ; par l'évaporation spontanée l'acide cristallise sans altération. L'acide chromique, abandonnant la moitié de son oxygène avec la plus grande facilité, est un oxydant très-énergique : si l'on verse de l'alcool anhydre sur des cristaux secs d'acide chromique, la décomposition est instantanée ; il y a production de chaleur si vive qu'il y a inflammation de l'alcool. On peut facilement en extraire l'oxygène en traitant 3 parties de bichromate de potasse par 4 d'acide sulfurique ; il se forme du sulfate double de potasse et de chrome ou alun de chrome ; et l'oxygène se dégage si abondamment que l'on peut considérer ce procédé comme un des meilleurs pour obtenir ce gaz. L'acide chromique transforme immédiatement l'acide sulfureux en acide sulfurique et se change en bioxyde CrO^2 qui qui se dépose ; $2\,CrO^3 + 2\,SO^2 = 2\,SO^3 + 2\,CrO^2$; traité à chaud par l'acide chlorhydrique, il y a dégagement de chlore, production de sesquichlorure de chrome et d'eau ; $2\,CrO^3 + 6\,HCl = Cr^2Cl^3 + 3\,Cl + 6\,HO$, et par conséquent ce mélange peut dissoudre l'or et le platine. Cette facilité de céder de l'oxygène aux composés organiques empêche de pouvoir filtrer sa dissolution autrement qu'à travers de l'asbeste. On s'en sert pour produire certaines réactions importantes en teinture : mêlé avec une dissolution de campèche, que l'on fait bouillir pendant un peu de temps, il produit une liqueur noire, qui, additionnée ou non de gomme, peut servir d'encre.

On obtient l'acide chromique par plusieurs procédés ; le plus économique consiste à traiter une dissolution de bichromate saturée à + 50° pour 1 ½ fois son volume d'acide sulfurique ; cette quantité est suffisante pour transformer la potasse ou bisulfate dans lequel l'acide chromique est peu soluble ; il se dépose alors en peu de temps en longues aiguilles d'un beau rouge, qui sont de l'acide chromique pur, et non une combinaison d'acides chromique et sulfurique, comme on l'avait pensé, parce que ces cristaux sont souvent imprégnés de la dissolution de bisulfate de potasse ; on fait égoutter les cristaux dans un entonnoir au fond duquel on dépose un petit tampon d'asbeste ; on achève de les dessécher en les posant sur une brique absorbante. Pour enlever le bisulfate qui y adhère encore, on redissout les cristaux, et l'on ajoute à la liqueur du chromate de baryte qui s'empare de l'acide sulfurique ; on filtre sur de l'asbeste, et l'on concentre dans le vide sec pour le faire cristalliser à l'abri des poussières organiques qui suffiraient pour le réduire en partie.

Digitized by Google

M. Maus obtient l'acide chromique en décomposant le bichromate de potasse pour le fluorure de silicium qui précipite la potasse : on laisse déposer, et l'on évapore la liqueur décantée, dans une capsule de platine à une faible chaleur : on redissout dans une petite quantité d'eau, et l'on filtre sur de l'asbeste.

On peut aussi le préparer en décomposant le chromate de plomb par l'acide sulfurique, suivant M. Schroëter : on pulvérise le chromate de plomb pour y ajouter deux fois son poids d'acide sulfurique à 66°. On laisse le mélange en digestion pendant un jour dans un endroit chaud ; puis on traite par un peu d'eau qui dissout l'acide chromique et laisse le sulfate de plomb ; on décante la liqueur éclaircie ; on lave à plusieurs reprises le sulfate de plomb qui reste parfaitement blanc ; on concentre les liqueurs par distillation pour évier les poussières organiques : ce procédé est préférable à celui de M. Maus. L'acide chromique est composé de :

Chrome.	50,2
Oxygène.	49,8
	100,0

ACIDE PERCHROMIQUE, Cr^2O^7.

L'acide perchromique est très-peu stable; on n'a pu parvenir jusqu'ici à l'isoler ni à le combiner avec une base quelconque pour en former des sels. M. Bareswil, en traitant l'acide chromique par de l'acide chlorhydrique saturé de bioxyde de barium, c'est-à-dire un mélange de chlorure de barium et d'eau oxygénée, a vu la dissolution devenir d'un bleu intense : en agitant la liqueur avec de l'éther, la liqueur s'est décolorée; l'éther, arrivant à la surface, avait pris toute la matière bleue que l'on n'a pas pu en séparer. On suppose que cette matière est de l'acide perchromique, auquel on a assigné par analogie, mais non par l'analyse, la formule Cr^2O^7.

CARACTÈRES DES SELS DE CHROME.

Le protoxyde de chrome, quoiqu'il soit une base énergique, n'a pu être combiné qu'avec un petit nombre d'acides : il absorbe si facilement l'oxygène pour se transformer en sesquioxyde, qu'ils n'offrent en général que très-peu de stabilité ; les seuls qui se maintiennent pendant quelque temps sont l'acétate et le sulfate double de cet

Digitized by Google

oxyde et de potasse ; on sait seulement que, traités par les alcalis, ils donnent un précipité brun, presque noir, qui absorbe peu à peu l'oxygène et se transforme en oxyde salin, Cr^3O^4. Traités par une dissolution de chlorure de cuivre, il se forme du sous-chlorure insoluble, qui se précipite, et le sel de chrome passe à l'état de sel de sesquioxyde : tous les agents d'oxydation les changent en sels de sesquioxyde.

Le sesquioxyde, qui est une base peu énergique, analogue à l'alumine, forme cependant comme elle des sels stables; ces sels se présentent sous deux aspects, qui dépendent de modifications parfaitement caractérisées par leur couleur : dans l'une d'elles, ils ont une couleur violette ; dans l'autre ils sont verts; quelques-uns cependant n'ont été obtenus que de l'une ou de l'autre de ces deux couleurs. Chacune des modifications est distinguée par la couleur du précipité produit par les alcalis. Ainsi l'acide sulfurique jouit de la propriété de former des sels des deux modifications : celui qui est violet donne un précipité gris-verdâtre ; si on le dissout alors dans l'acide sulfurique, il donne la modification verte ; le sulfate de cette couleur est précipité en gris-bleuâtre par l'ammoniaque ; si on le dissout dans l'acide sulfurique, il reproduit la dissolution verte ; celle-ci paraît donc la plus ordinaire.

Quelle que soit la modification, ils ont une saveur douce, puis astringente.

Les précipités produits dans ces sels par la potasse ou la soude sont solubles dans un excès de réactif; la dissolution est colorée en vert. Si l'on fait bouillir cette dissolution, l'oxyde de chrome le précipite et la liqueur se décolore. Les carbonates alcalins donnent un précipité semblable, qui est un peu soluble dans un excès de réactif.

L'acide sulfhydrique n'a aucune action ; mais les sulfhydrates alcalins donnent un précipité verdâtre, qui est du sesquioxyde : l'acide sulfhydrique se dégage.

Le ferricyanure de potassium y produit un précipité verdâtre; l'infusion de noix de galle, un précipité brun.

Les caractères principaux au moyen desquels on cherche à reconnaître les sels de chrome sont la coloration verte qu'ils donnent quand on les fond avec du borax au chalumeau, et la propriété qu'ils présentent de produire une masse soluble en jaune quand on les fond de même avec un alcali, ou mieux du nitrate de potasse ou de soude.

Digitized by Google

NITRURE DE CHROME.

Ce composé est sous forme d'une poudre brune : on l'obtient en faisant passer du gaz ammoniaque sec sur du sesquichlorure de chrome anhydre chauffé au rouge. Ce nitrure, inaltérable à l'air à la température ordinaire, brûle facilement quand on le chauffe ; il laisse du sesquioxyde.

NITRATE DE CHROME, $Cr^2O^3,3NO^5$.

Ce sel est vert, très-soluble, cristallisant difficilement ; il se décompose facilement par la chaleur ; il laisse de l'oxyde vert. Lorsqu'on fait bouillir le sesquioxyde de chrome avec de l'acide nitrique, il ne se suroxyde pas ; mais, si on chauffe le nitrate sec à une température peu élevée, on obtient une matière brune qui est une combinaison de sesquioxyde et d'acide chromique dont les dissolutions sont rouges ; c'est l'oxyde CrO^2, que l'on obtient de même en chauffant la dissolution de nitrate de chrome avec de l'ammoniaque.

PROTOCHLORURE DE CHROME, $CrCl = 61,7$ ou $771,2$.

Ce chlorure correspond au protoxyde : il est blanc ; il se dissout dans l'eau qu'il colore en bleu. La dissolution exposée à l'air en absorbe l'oxygène qui le transforme en oxychlorure correspondant au sesquioxyde $2\,CrCl + O = Cr^2.\left\{\begin{matrix}Cl^2\\O\end{matrix}\right.$ Il absorbe le bioxyde de nitrogène dans la même proportion que le sulfate de protoxyde de fer : le produit est alors représenté par la formule $Cr^2\left\{\begin{matrix}Cl^2\\NO^2\end{matrix}\right.$; la potasse ajoutée à sa dissolution donne le protoxyde sous forme d'un précipité. On obtient le protochlorure de chrome en traitant par l'hydrogène sec le sesquichlorure anhydre, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine : il se forme de l'acide chlorhydrique qui se dégage ; le protochlorure reste. $Cr^2Cl^3 + H = 2\,CrCl + HCl$: il s'en produit toujours une petite quantité dans la préparation du sesquichlorure anhydre violet. Il est composé de :

Digitized by Google

Chrome.	42,47
Chlore.	57,53
	100,00

SESQUICHLORURE DE CHROME, Cr^2Cl^3 = 158,9 ou 1985,6.

Ce chlorure se présente sous les modifications violette et verte, qui s'obtiennent facilement. Si l'on dissout l'hydrate de sesquioxyde vert dans l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure vert dont la dissolution, évaporée jusqu'à la consistance sirupeuse, cristallise. Si l'on continue à chauffer à + 100°, on obtient une masse sèche en apparence, verte, qui contient cependant 9 équivalents d'eau, selon M. Moberg, et seulement 6, selon M. Peligot, quand on le maintient longtemps dans le vide sec. Dans cet état il est déliquescent soluble dans l'alcool, si on élève la température au-dessus de + 100°. Il se décompose en partie : l'eau cède de l'hydrogène au chlore et de l'oxygène à une partie du chrome ; l'acide chlorhydrique se dégage ; il reste un chlorure basique ou oxychlorure. Si l'on chauffe très-fortement au contact de l'air, le chlore se dégage entièrement, il reste seulement de l'oxyde de chrome d'un beau vert. Cette propriété de se décomposer en même temps que l'eau par l'action de la chaleur a fait adopter par quelques chimistes, pour ce chlorure ainsi que pour tous ceux qui sont dans le même cas, l'hypothèse d'un chlorhydrate plutôt que d'un chlorure ; ils le représentent alors par la formule Cr^2O^3, 3 HCl + 6 ou 3 HO. Quand on le chauffe au rouge dans un tube de porcelaine en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique, on le rend anhydre.

Le chlorure anhydre s'obtient plus facilement en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur un mélange d'oxyde de chrome et de charbon, disposé comme pour la préparation du chlorure d'aluminium, dans un tube de porcelaine : la réaction est la même ; il se forme de l'oxyde de carbone, qui se dégage ; le chlorure de chrome anhydre qui se produit se volatilise ; il vient se condenser dans les parties plus froides du tube, et y forme une masse cristalline composée de paillettes d'une belle couleur fleur de pêcher, transparentes, quoique la masse paraisse opaque ; il s'attache aux corps sur lesquels on le frotte, est doux au toucher, tout à fait insoluble dans l'eau froide, les acides et les alcalis : cependant, soumis pendant longtemps à l'action de l'eau bouillante, il passe

Digitized by Google

à la modification verte, et se dissout. Lorsqu'on ajoute à l'eau froide, qui ne peut le dissoudre, une très-petite quantité de protochlorure, il se dissout instantanément avec production de chaleur : il n'y a pas transformation en un chlorure d'un autre ordre de composition ; car 1 dix-millième de protochlorure de chrome suffit pour produire cet effet ; on peut même le remplacer par du protochlorure d'étain ; il passe encore dans ce cas à l'état de chlorure vert.

On peut cependant obtenir le chlorure violet en disssolution ; il faut pour cela opérer par voie de double décomposition : on traite le sulfate de chrome violet dissous, par le chlorure de barium en quantité convenable pour précipiter tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Quand on compare les effets chimiques des dissolutions de chlorures vert et violet, on voit qu'ils diffèrent essentiellement. Ainsi le nitrate d'argent ne précipite immédiatement que les $\frac{2}{3}$ du chlore de chlorure vert, tandis qu'il précipite tout le chlore du chlorure violet.

Le chlorure violet se présente à l'état soluble et insoluble, quand on l'obtient en rendant anhydre le chlorure vert, en le chauffant au rouge dans un courant de gaz chlore ou chlorhydrique, la partie sublimée est le chlorure insoluble ; mais il reste, au milieu du tube, une portion non volatilisée, qui présente le même aspect cristallin, la même couleur que celui qui a été sublimé ; cette portion est soluble à froid, et la dissolution est verte. Ainsi, dans le chlorure violet anhydre il y a deux dispositions moléculaires parfaitement distinctes, quoique les caractères extérieurs soient exactement les mêmes en apparence : il est probable que, si les cristaux de ces deux dispositions pouvaient être analysés géométriquement, on leur trouverait des formes incompatibles. Le sesquichlorure de chrome est composé de :

Chrome.	32,9
Chlore.	67,1
	100,0

On a vu précédemment que le chlorure hydraté se décompose partiellement quand on le chauffe à l'abri du contact de l'air. Cette décomposition donne toujours pour résultat un oxychlorure, mais le rapport entre l'oxyde produit et le chlorure non décomposé varie selon la température à laquelle on a opéré. Ainsi à + 120°, il devient $4\ Cr^2\ Cl^3 + Cr^2\ O^3 + 24\ HO$, qui est vert et soluble dans l'eau, de + 170 à + 200° jusqu'à ce que le boursouflement qui se produit

Digitized by Google

cesse; il présente une nuance gris-clair; c'est un mélange d'un oxychlorure, soluble en vert foncé, dont la formule est $3\,Cr^2\,Cl^3 + Cr^2\,O^3$, et d'un autre peu soluble, qui est en poudre rouge, ayant pour formule $2\,Cr^2\,Cl^3 + Cr^2\,O^3$: celui-ci peut se dissoudre lentement dans l'eau, qu'il colore également en vert. En chauffant au rouge sombre dans un creuset de platine muni de son couvercle, la matière devient rouge et cristalline; on suppose que sa composition peut être représentée par la formule $Cr^2\,Cl^3 + Cr^2\,O^3$. Enfin, si l'on chauffe plus fortement, la matière devient verte, insoluble dans l'eau, et a pour formule $Cr^2Cl^3 + 2\,Cr^2\,O^3$. On a vu qu'en chauffant assez longtemps à un rouge vif, il ne restait plus que le sesquioxyde de chrome.

Le sesquichlorure de chrome se combine facilement avec les chlorures solubles des autres métaux; il est très-facile d'obtenir ses combinaisons avec les chlorures alcalins : pour cela on traite les bichromates de potasse, de soude ou d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique en excès et l'alcool; ce dernier fonctionne comme agent réducteur : on chauffe; puis on évapore au bain-marie jusqu'à ce que les sels soient en masse cristalline rouge; si l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, le sel est violet et non cristallin : dans cet état, la composition est $\left.\begin{matrix}K\\Na\\NH^4\end{matrix}\right\}Cl + Cr^2\,Cl^3$, et attire l'humidité de l'air en prenant la couleur verte. Quand on ajoute de l'eau, la dissolution est rouge foncé dans le premier moment, puis passe au vert : cette dissolution se décompose par l'évaporation spontanée; le chlorure alcalin cristallise, et celui de chrome reste dans la liqueur sirupeuse.

BICHLORURE DE CHROME, $Cr\,Cl^2$.

On obtient ce chlorure en traitant l'oxyde CrO^2 par l'acide chlorhydrique à une très-douce chaleur; ce chlorure est rouge; il se décompose par l'ébullition, et même par l'évaporation spontanée : le quart du chlore se dégage; il reste du sesquichlorure. $2\,CrCl^2 = Cr^2Cl^3 + Cl$. La dissolution se conserve intacte dans un flacon bouché.

Digitized by Google

PERCHLORURE DE CHROME ou ACIDE CHLOROCHROMIQUE, $CrCl^3$.

Cette combinaison, comme la précédente, n'est connue qu'à l'état liquide, qui est d'un brun foncé : une chaleur peu élevée décompose ce corps en dégageant la moitié du chlore, qui entraîne un peu de perchlorure, il reste du sesquichlorure : il dissout l'or, qui s'empare de la moitié du chlore. La plupart des corps organiques, alcool, sucre, gomme, etc., le décomposent à froid, en dégageant du chlore; la liqueur devient bleu-verdâtre : dans cet état, elle donne par l'ammoniaque un hydrate de sesquioxyde de chrome, qui produit des sels violets. Si l'on chauffe, elle devient verte.

CHROMATE DE PERCHLORURE DE CHROME, $CrCl^3\,2\,CrO^3$.

Ce composé est d'un rouge très-foncé, qui paraît noir par réflection; il est très-volatil; il répand d'abondantes fumées à l'air; il bout à + 118°. Sa vapeur est rutilante comme celle de l'acide nitreux; sa densité est de 1,71; celle de sa vapeur est 5,548. Il est décomposé par la chaleur rouge en sesquioxyde de chrome, qui se dépose dans le tube de porcelaine par lequel on fait passer sa vapeur : il se dégage du chlore et de l'oxygène. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il tombe au fond; puis il se dissout en dégageant assez de chaleur pour déterminer l'ébullition : il se dégage des vapeurs rouges, quand on chauffe : l'eau se colore en jaune, puis laisse une masse non cristalline, brillante, brun-noirâtre. Mis en contact avec l'alcool, il l'enflamme; il détone avec le phosphore : le soufre agit très-vivement, mais sans détonation; son action est en général extrêmement vive sur tous les corps capables de se combiner facilement avec le chlore ou l'oxygène ainsi que les sulfures métalliques, le gaz sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré, les essences, les huiles, etc. La réaction est souvent assez vive pour qu'il y ait production de la lumière : il absorbe, selon M. Persoz, $\frac{1}{4}$ de son poids d'ammoniaque, qui le change en une masse brune; il peut y avoir dégagement de lumière.

On obtient facilement ce corps : on fond 10 parties de chlorure de sodium calciné, avec 16,9 de bichromate de potasse, dans un

Digitized by Google

creuset de terre, et l'on coule la matière en plaque sur un marbre : on le concasse en fragments qui puissent entrer dans une cornue de verre, tubulée et bouchant à l'émeri, à laquelle on adapte un ballon qu'on entoure d'un linge mouillé : ce récipient ne doit pas être tubulé, et le col de la cornue doit pénétrer jusqu'au centre du ballon, parce que l'on doit éviter l'emploi des bouchons de liége. On verse par la tubulure de la cornue 30 parties d'acide sulfurique à 66°, auquel on peut ajouter d'avance un peu d'acide de Nordhausen : on remet immédiatement le bouchon, parce que la réaction est instantanée, et est promptement terminée sans qu'il soit nécessaire de chauffer : lorsque cette réaction est achevée, si l'on chauffe après avoir changé le récipient, le produit que l'on obtient est une combinaison d'acides sulfurique et chromique.

On ne connaît pas de combinaisons des oxacides du chlore avec les oxydes de chrome.

SESQUIBROMURE DE CHROME, $Cr^2 Br^3$ = 287,3 ou 3,590,9.

Cette combinaison est verte, soluble dans l'eau, cristallisant difficilement par l'évaporation dans le vide; les cristaux sont verts : lorsqu'on l'évapore à chaud, on obtient une masse brune déliquescente; en chauffant à une température graduellement élevée dans des vases clos, on dégage des vapeurs de brome; il reste des combinaisons de bromure et d'oxyde de chrome à diverses proportions, comme pour les chlorures : on n'a cependant pas obtenu celle qui serait représentée par $Cr^2Br^2 + 2\ Cr^2O^3$. On obtient le bromure en traitant le chromate d'argent par l'acide bromhydrique étendu d'eau et d'alcool; on laisse digérer pendant quelques heures; on décante la liqueur claire pour l'évaporer.

SESQUIIODURE DE CHROME, Cr^2I^3, = 428,3 ou 5,390,6.

L'iodure de chrome est soluble en vert; par l'évaporation, il se prend en masse vitreuse verte : dans cet état, il est très-difficilement soluble dans l'eau à froid; mais il se dissout à chaud : par le refroidissement, il se dépose. On le prépare en traitant le chromate d'argent par l'acide iodhydrique et l'alcool.

Digitized by Google

CHROMATE DE PERIODURE DE CHROME, CrI^3, 2 CrO^3.

La formule de ce corps est déduite par analogie. On avait donné ce composé comme du periodure simple de chrome ; mais le procédé au moyen duquel on le prépare montre que c'est une combinaison d'acide chromique et de periodure : en effet, pour l'obtenir, on fait un mélange de 33 ½ parties de chromate de potasse avec 165 ½ d'iodure de potassium parfaitement desséché, on verse dessus 70 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, dans le même appareil que celui qui est décrit pour le chromate de perchlorure : le liquide qui distille est oléagineux, rouge-grenat, très-dense ; il bout à + 150°. M. Giraud, qui l'a obtenu le premier, y a toujours trouvé de l'iode libre et de l'acide sulfurique.

IODATE DE CHROME.

Ce sel est à peine connu ; il paraît insoluble ou au moins très-peu soluble; il est bleu-pâle ; on l'obtient par double décomposition.

SESQUIFLUORURE DE CHROME, Cr^2Fl^3 = 106,4 ou 1,375,4.

Ce sel est soluble en vert; sa dissolution évaporée donne une masse cristalline verte ; on n'a pas eu de cristaux distincts : on l'obtient en traitant l'oxyde de chrome par l'acide fluorhydrique : il se combine avec les fluorures alcalins. Ces sels doubles sont verts; on ne les obtient qu'en poudre ; ils sont très-peu solubles.

BIFLUORURE DE CHROME, $CrFl^2$ = 62,2 ou 807,6.

Le bifluorure de chrome est soluble ; on ne l'a pas obtenu cristallisé ; sa dissolution est rouge. Le sel desséché est rose : traité par l'ammoniaque, il donne un précipité brun ; on l'obtient en traitant l'oxyde CrO^2 par l'acide fluorhydrique.

Digitized by Google

ACIDE FLUOCHROMIQUE, $CrFl^3 = 80,2$ ou 1047,4.

Ce composé est gazeux. Comme il attaque le verre, on ne peut le recueillir que dans des vases de platine; aussi ne peut-on pas facilement étudier ses propriétés. Cependant, si l'on fait passer le gaz dans des tubes de plomb ou de platine refroidis à — 15°, on le condense en un liquide rouge de sang qui se réduit en vapeur à une température peu élevée; l'eau le décompose. Lorsque le gaz se répand dans l'air, il y produit des fumées abondantes : il faut éviter de le respirer; car il cause une irritation des plus violentes au bout de peu de temps dans les voies respiratoires. Mis en contact avec le gaz ammoniac, ces deux corps se décomposent avec une faible explosion. Il peut cependant y avoir production de lumière, si l'on fait arriver le fluorure de chrome dans le gaz ammoniac; et, comme alors l'explosion est très-forte, il est nécessaire de ne le faire arriver que par petites balles successives.

Pour le préparer, on fait un mélange de chromate de potasse parfaitement sec et de fluorure de calcium, qu'on introduit dans une petite cornue de plomb ou de platine, on y ajoute de l'acide sulfurique à 66°, et l'on chauffe doucement. Ce composé n'a d'ailleurs aucune importance. M. H. Rose pense que la formule doit être $CrFl^5$. Il est probable que pendant la réaction il passe en même temps de l'acide fluorhydrique, dont la présence aura trompé ce chimiste.

FLUOSILICIURE DE CHROME.

On l'obtient directement; il est soluble dans l'eau; sa dissolution est verte; en l'évaporant on obtient une masse non cristalline, qui est efflorescente.

SULFURE DE CHROME, $Cr^2S^3 = 100,4$ ou 1256.

Le chrome forme plusieurs combinaisons avec le soufre, mais toutes ne sont pas des sulfures bien définis; et souvent ils sont mêlés avec d'autres combinaisons du chrome. Ainsi, en chauffant le chlorure de chrome avec du soufre, on n'a qu'un mélange de sulfure et de chlorure, qui est en poudre noire : si l'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique sur ce mélange chauffé au rouge dans

Digitized by Google

un tube de porcelaine, sa décomposition s'achève; il ne reste que du sulfure de chrome pur. Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à chauffer un mélange d'oxyde de chrome et de persulfure de potassium ou de sodium; on peut chauffer dans un creuset brasqué ou non; on réussit cependant mieux avec un creuset brasqué. Le sulfure de chrome se trouve en paillettes disséminées dans la masse de sulfure alcalin fondu. On dissout ce dernier sulfure dans l'eau qui laisse le sulfure de chrome : dans cet état, il ressemble un peu au graphite par son onctuosité; il s'attache de même aux doigts et tache le papier.

Le sulfure de chrome est gris, n'a pas l'aspect métallique; il est friable quand il a été fondu, et se réduit en poudre noire, qui sous le brunissoir prend l'éclat métallique; il ne s'altère pas sensiblement à l'air à la température ordinaire; mais, si on le chauffe, il brûle en donnant de l'acide sulfureux qui se dégage et de l'oxyde de chrome; l'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent. On ne peut pas l'obtenir par la voie humide. Quand on traite un sel de chrome dissous par un sulfure alcalin, le précipité que l'on obtient est de l'oxyde de chrome; il se dégage de l'acide sulfhydrique comme lorsqu'on traite de la même manière un sel d'alumine. Ce sulfure est composé de :

Chrome.	53,83
Soufre.	46,17
	100,00

Le chrome forme avec le soufre une autre combinaison qui doit avoir une composition semblable à celle de l'acide chromique CrS^3, et que l'on pourrait nommer acide sulfochromique : on ne l'a pas isolé, mais on peut l'admettre par analogie; car, lorsqu'on traite une dissolution d'acide chromique par une de sulfhydrate d'ammoniaque très-étendue d'eau, on obtient un précipité gris-verdâtre, la liqueur éclaircie a une couleur brune; on la regarde comme un sulfochromate d'ammoniaque : le précipité gris est un mélange de soufre et d'oxyde de chrome hydraté.

SULFATE DE CHROME, $Cr^2O^3, 3SO^3$ = 196,4 ou 2456.

Le sulfate de chrome existe sous les deux modifications, violette et verte : sous ces deux formes, le sel est très-soluble dans l'eau;

Digitized by Google

celui qui est violet est seul insoluble dans l'alcool, ce qui permet de les séparer l'un de l'autre. Le sulfate de chrome passe de l'état violet à l'état vert, et réciproquement, par quelques circonstances particulières. On n'est jamais certain d'avoir la modification verte sans excès d'acide, quand on la prépare directement; et, quand une fois cet excès d'acide existe, on ne peut le lui enlever, à moins de traiter par de l'eau de baryte. La modification violette cristallise en octaèdres réguliers, violets par réflexion, rouge-grenat par réfraction; ils contiennent 15 équivalents ou 40,3 pour 100 d'eau de cristallisation; 100 parties d'eau en dissolvent 120 à la température ordinaire. Ce n'est donc pas à la dissolution aqueuse que l'on doit avoir recours pour le faire cristalliser régulièrement au moins, mais à la dissolution alcoolique. On obtient ce sulfate en traitant 8 parties d'hydrate de sesquioxyde de chrome, desséché au bain-marie, par 10 d'acide sulfurique à 66°, qui le dissout en se colorant en vert; la dissolution, abandonnée à elle-même dans un flacon mal bouché, à une température de + 20 à + 30 degrés, absorbe peu à peu l'eau hygrométrique, prend au bout de quelques jours une couleur bleue, et finit par se prendre en masse bleu-verdâtre; c'est un mélange de sulfate violet et vert; on la dissout dans un peu d'eau, et l'on y ajoute ensuite de l'alcool qui produit immédiatement un précipité en poudre cristalline violette : l'eau alcoolisée retient en dissolution ce qui reste de la modification verte, et l'excès d'acide sulfurique; on purifie le dépôt par des lavages avec l'alcool étendu d'eau. Lorsqu'on veut le faire cristalliser, on le dissout dans très-peu d'eau, et l'on ajoute goutte à goutte de l'alcool à cette dissolution jusqu'à ce que le précipité qu'il produit ne se dissolve plus par l'agitation; on cesse alors l'affusion de l'alcool : le liquide est ensuite introduit dans un vase à précipiter, de dimension convenable; puis on le recouvre avec un morceau de vessie que l'on tend fortement et lie de même : cette membrane doit être parfaitement dégraissée; autrement elle ne fonctionnerait pas. L'eau seule s'évapore à travers cette vessie qui se dessèche à l'extérieur, tandis que la surface intérieure reste constamment humectée par la vapeur d'eau qui remplit l'atmosphère du vase; de sorte que, la quantité proportionnelle d'alcool augmentant graduellement, le sel qui ne peut rester en dissolution se dépose en cristallisant.

La modification verte s'obtient pure et neutre en chauffant à + 70° le sel violet dissous dans l'eau; la dissolution évaporée ne cristallise pas, et se prend en masse gommeuse qui, séchée à + 100°,

Digitized by Google

jusqu'à ce que son poids ne varie plus, contient encore 5 équivalents d'eau. Lorsqu'on le conserve en dissolution concentrée, il se transforme en quelques jours en sulfate violet, surtout si le sel est acide : c'est pour cette raison qu'il est important de l'obtenir neutre.

Il existe une autre modification du sulfate de chrome; elle s'obtient en chauffant l'une des deux précédentes dans une capsule ou une cornue avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que cet acide commence à donner des vapeurs abondantes : il se dépose alors une poudre couleur fleur de pêcher, si l'on a employé une grande quantité d'acide; si, au contraire, on n'en a mis que très-peu, la matière fond en masse jaune-clair, translucide; si l'on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide soit distillé, la masse devient d'un beau rouge, qui se change en gris-rougeâtre clair par le refroidissement : si l'on calcine, elle devient verdâtre : c'est du sulfate de chrome anhydre qui est insoluble dans l'eau et dans tous les acides : les dissolutions alcalines ne le décomposent que partiellement à chaud. Le sulfate de chrome est composé de :

Oxyde de chrome. . .	38,9
Acide sulfurique. . .	61,1
	100,0

On connaît deux sulfates basiques : le premier, $3\,Cr^2O^3$, $2\,SO^3$, se prépare en traitant le sesquioxyde de chrome hydraté par l'acide sulfurique étendu d'eau en quantité exactement nécessaire pour dissoudre cet oxyde : la dissolution, qui est verte, ne cristallise pas par l'évaporation, mais elle laisse une masse qui est verte par réflexion et rouge-rubis par réfraction. Cette combinaison, dissoute dans une grande quantité d'eau et portée à l'ébullition, laisse déposer une poudre vert clair qui est un sulfate tribasique : $3\,Cr^2O^3 + SO^3$.

L'oxyde de chrome forme, aussi facilement que l'alumine, des sulfates doubles. La modification violette donne des sels qui cristallisent plus facilement; et l'on a cru pendant longtemps que le sulfate vert ne pouvait pas produire une combinaison semblable.

ALUN DE CHROME.

Le sulfate de chrome violet se combine facilement avec le sulfate de potasse; le sel double cristallise en octaèdres qui paraissent d'un rouge-pourpre par réflexion et rouge-rubis par ré-

Digitized by Google

fraction; la dissolution aqueuse est d'un bleu-foncé noirâtre; les cristaux ont la même constitution que l'alun ordinaire; la formule est $KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$; la dissolution chauffée pendant quelque temps à + 80°. devient verte : cet alun est insoluble dans l'alcool. Le sel obtenu avec le sulfate vert par l'ébullition de l'alun rouge, ne cristallise pas; on peut l'obtenir en chauffant les cristaux de l'alun violet à + 200° jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de leur poids. Ce nouvel alun est presque insoluble dans l'eau froide; mais il se dissout peu à peu dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le rend anhydre en le chauffant à + 400°, il est complétement insoluble à chaud comme à froid. Le sel vert ne contient que 2 équivalents d'eau.

L'alun violet de chrome et de soude $NaO, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3 + HO$ cristallise en masse mamelonnée violette, dans le dessiccateur; il s'effleurit à l'air, il perd 16 équivalents d'eau, quand on le chauffe à + 100°, et se transforme en alun vert.

L'alun de chrome et d'ammoniaque est composé de même : sa formule est $NH^4O, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO$. Il ressemble en tout à l'alun formé par la potasse; il cristallise en octaèdres violets, qui s'obtiennent plus facilement, parce qu'il est moins soluble : aussi peut-on l'obtenir en ajoutant, à une dissolution de sulfate de chrome violet, du sulfate d'ammoniaque dissous; les deux dissolutions étant concentrées, il se forme immédiatement un précipité cristallin d'un bleu violacé. On transforme ce sel en alun vert en faisant chauffer la dissolution pendant quelque temps à + 80°. Les cristaux violets fondent dans leur eau de cristallisation à + 100°. Si l'on continue à chauffer, il s'en dégage 18 équivalents d'eau; le sel ne peut en perdre davantage à cette température; il est alors transformé en alun vert qui reste en liquide sirupeux; on rend le sel anhydre en chauffant à + 300°.

Lorsqu'on traite les dissolutions de ces divers aluns de chrome par un alcali, le précipité que l'on obtient n'est pas de l'oxyde de chrome, mais un alun basique insoluble : ces dernières combinaisons ne sont pas bien connues.

SULFITE DE CHROME, $Cr^2O^3, 3\,SO^2 = 172,4$ ou 2,156.

Le sulfite de chrome neutre est insoluble; il existe sous forme de poudre verte. Le bisulfite est soluble : si l'on fait bouillir sa dissolu-

Digitized by Google

tion, la moitié de l'acide sulfureux se dégage, et le sulfite neutre se dépose. On prépare le bisulfite en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans de l'eau contenant de l'hydrate d'oxyde de chrome en suspension, ou en traitant cet hydrate par un excès d'acide sulfureux en dissolution aqueuse. M. Berthier recommande ce moyen comme propre à séparer l'oxyde de chrome du protoxyde de fer, qui n'est pas dissous, selon lui, par l'acide sulfureux.

HYPOSULFATE DE CHROME (Dithionate), Cr^2O^3, $3\ S^2O^5$ = 244,4 ou 3056.

Ce sel n'a pas été obtenu cristallisé ; il se prend en masse gommeuse, verte, quand on évapore la dissolution ; on peut l'obtenir, soit en traitant l'hydrate d'oxyde de chrome par l'acide hyposulfurique, soit le sulfate de chrome par l'hyposulfate de baryte.

CARBONATE DE CHROME.

On ne connaît pas le carbonate de chrome neutre. Le précipité que l'on obtient quand on traite un sel de chrome par un carbonate alcalin est considéré comme une combinaison d'oxyde et de carbonate ; mais il n'est pas certain que l'acide carbonique que l'on y trouve n'appartienne pas à une portion de l'alcali qui reste en combinaison dans le précipité ; la grande tendance de cet oxyde métallique à faire des sels doubles rend cette opinion très-probable : il est soluble dans les carbonates alcalins.

BORATE DE CHROME.

Ce sel, insoluble dans l'eau pure, s'obtient par double décomposition ; il se dépose en poudre bleuâtre : il est soluble dans la dissolution de borate de soude.

PHOSPHATE DE CHROME, Cr^2O^3, PO^5.

Le phosphate vert, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans un excès d'acide ; il est d'un beau vert-émeraude, et s'obtient

Digitized by Google

par double décomposition au moyen du sulfate vert et du phosphate de soude; la dissolution dans un excès d'acide, abandonnée à l'évaporation spontanée, se prend en masse qui n'est pas cristalline. Lorsqu'on traite le sulfate violet par le phosphate de soude, le précipité violet que l'on obtient a pour formule Cr^2O^3, 3 PO^5 : il se dissout facilement dans un excès d'acide; la dissolution est violette.

CHROMATES.

L'acide chromique forme des sels neutres et des bisels, avec les alcalis : les chromates neutres alcalins sont tous solubles, ainsi que ceux de strontiane, chaux, magnésie, fer, zinc, nickel, cobalt; les autres sont insolubles dans l'eau, mais en général ils se dissolvent dans les acides puissants qui peuvent former des sels solubles avec la base qui est en combinaison; mais, dans ce cas, c'est une véritable décomposition plutôt qu'une dissolution : l'acide ajouté s'empare de la base, et l'acide chromique reste en dissolution avec le nouveau sel produit. Les corps avides d'oxygène les décomposent en général en agissant sur l'acide chromique qu'ils transforment en oxyde de chrome, l'acide sulfureux qui se change en acide sulfurique, l'acide sulfhydrique qui se change en eau et soufre, l'acide chlorhydrique en eau et chlore, les sulfures alcalins, l'acide tartrique, l'alcool, etc.

Les chromates alcalins sont souvent employés comme réactifs dans les analyses qualitatives; ils servent à reconnaître quelques métaux avec lesquels ils produisent des précipités dont les couleurs sont souvent caractéristiques.

Le pouvoir colorant des chromates solubles est très-considérable ; il n'en faut que des traces pour colorer les dissolutions, généralement en jaune; ils précipitent les sels de plomb et de bismuth en jaune, les sels de mercure en rouge, les sels d'argent en rouge foncé pourpré; les sels de cuivre en brun-rouge.

Les chromates alcalins neutres sont jaunes, les bichromates sont rouge-jaunâtre.

La chaleur rouge décompose tous les chromates, excepté ceux des bases alcalines et alcalino-terreuses.

Quelques chromates sont employés dans les arts et sont fabriqués

Digitized by Google

en grande quantité : les uns servent pour la teinture ; les autres, directement comme couleurs.

CHROMATE DE POTASSE, $KOCrO^3 = 97,4$ ou 1218.

Le chromate neutre de potasse est isomorphe avec le sulfate; généralement les cristaux sont des dodécaèdres triangulaires, qui ne sont que les sommets de prismes accolés par leurs bases : ils sont transparents, d'un beau jaune-citron; sa saveur est fraîche et amère, très-persistante ; il est très-soluble; 100 parties d'eau en dissolvent 48,33 à + 15° et 60 parties à + 100°. Son pouvoir colorant est si grand que un quarante millième suffit, d'après Thomson, pour donner une teinte sensible.

Les cristaux sont anhydres; ils ne contiennent que de l'eau d'interposition, qui tend facilement à s'évaporer, et les fait effleurir; ils fondent très-difficilement. On obtient quelquefois des cristaux prismatiques qui sont très-transparents et contiennent 32 pour 100 d'eau de cristallisation.

Ce sel se fabrique en grand, soit directement, soit en décomposant le chromate de chaux par le carbonate de potasse ; ce dernier procédé est le plus généralement suivi maintenant. C'est toujours au moyen du fer chromé dont nous avons parlé que l'on obtient les chromates. Ce minerai doit être préalablement lavé pour entraîner les corps étrangers qui l'accompagnent ; comme il est très-difficilement attaqué, il est nécessaire de le réduire en poudre impalpable. Pour rendre cette opération plus facile, on le chauffe quelquefois au rouge pour le projeter dans l'eau; puis on le broie sous des pilons et des meules.

On ajoute à cette poudre un mélange de potasse du commerce et de nitrate de potasse, ou même de la potasse seulement; l'opération se fait sur la sole d'un four à réverbère dont on élève graduellement la température jusqu'au rouge vif; on brasse sans cesse la matière pour faciliter l'oxydation, surtout quand on n'emploie pas de nitrate de potasse; l'opération dure plusieurs heures; lorsqu'elle est terminée, on retire la matière du four pour la traiter par l'eau, qui dissout le chromate formé et, en même temps, le silicate et l'aluminate de potasse. On traite ordinairement la dissolution décantée par l'acide acétique pour précipiter la silice : cet acide

Digitized by Google

étant d'un prix assez élevé, il serait préférable d'y substituer un courant de gaz acide carbonique, qui précipiterait en même temps l'acide silicique et l'alumine.

Le résidu, insoluble dans l'eau, contient encore une grande quantité de chrome. Ce minerai n'est que très-difficilement attaqué; c'est un mélange de fer chromé, de peroxyde de fer, de silicate d'alumine, qui ne doit pas être abandonné : on le traite par de l'acide chlorhydrique, très-étendu d'eau, qui dissout le silicate et une partie de l'oxyde de fer. Lorsque la réaction est terminée, on décante la liqueur pour la remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout le reste de l'oxyde de fer : on lave le minerai restant pour le traiter de nouveau par la potasse. Il résulte des expériences de M. Berthier que, même avec le nitrate de potasse seul, il faut répéter un grand nombre de fois le traitement pour transformer tout l'oxyde de chrome de ce minéral en chromate de potasse.

Dans le commerce, on falsifiait le chromate neutre en ajoutant à sa dissolution une assez forte proportion de sulfate de potasse : on concentrait pour faire cristalliser; les deux corps, étant isomorphes, cristallisaient ensemble. Cette fraude est facile à reconnaître si à la dissolution du chromate on ajoute du chlorure de strontium, qui donne un précipité de sulfate de strontiane sans qu'il se dépose de chromate de cette base : c'est pourquoi l'on doit éviter d'employer un sel de baryte, qui serait précipité par le chromate alcalin. Quelquefois il contient des chlorures que l'on reconnaît par le nitrate d'argent. Il faut, avant d'employer ce réactif, ajouter, selon M. Zuber, un excès d'acide tartrique qui donne à la dissolution une couleur violette. Le chromate neutre est composé de :

Potasse.	48,46
Acide chromique.	51,54
	100,00

BICHROMATE DE POTASSE, $KO, 2CrO^3 = 147,6$ ou 1846.

Le bichromate de potasse cristallise en prismes à base rhomboïdale ou en tables : ces cristaux sont anhydres, d'une belle couleur rouge-orange. Ils fondent à une chaleur peu élevée, sans se décomposer; mais, à la chaleur rouge, ils se décomposent en produisant de

Digitized by Google

l'oxygène qui se dégage, de l'oxyde de chrome et du chromate neutre; l'eau en dissout 10 pour 100 de son poids à la température ordinaire; sa saveur est métallique et amère : si l'on chauffe au rouge un mélange de ce sel et de charbon, il se décompose en produisant une petite détonation. Lorsqu'on traite la dissolution bouillante de bichromate de potasse par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore de la dissolution, elle brunit, et par le refroidissement il se dépose des cristaux rouge-orange d'un sel que l'on nomme *bichromate de chlorure de potassium*, lequel ne diffère du bichromate de potasse que par la substitution du chlorure de potassium qui s'est produit aux dépens de l'oxyde de potassium. La formule est donc, $KCl, 2CrO^3$, au lieu de $KO, 2CrO^3$. Quelques chimistes cependant pensent qu'il pourrait être considéré comme le bichromate ordinaire dans lequel un des équivalents d'acide chromique est remplacé par un d'acide chlorochromique; ils représentent alors la combinaison par la formule $KO,CrO^3, + CrO^2Cl$. Ce sont les mêmes éléments, dans le même nombre, seulement on les groupe différemment.

Le bichromate de potasse est presque le seul qui soit maintenant fabriqué pour le besoin des arts, parce que la fraude ne peut pas se faire sur ce sel comme sur le chromate neutre Pour le préparer, on traite la dissolution de chromate neutre, soit par l'acide acétique, soit par l'acide nitrique. A prix égal, il est préférable de se servir d'acide acétique, parce que l'acétate de potasse produit reste dans les eaux mères sans cristalliser, tandis que, lorsqu'on emploie l'acide nitrique, le nitrate de potasse cristallise, par le refroidissement, en même temps que le bichromate, sans se mêler avec lui; mais il faut faire un triage avant de faire cristalliser de nouveau, et le nitrate de potasse est toujours fortement coloré par l'eau mère.

On ne se sert pas d'acide sulfurique, parce que le sulfate de potasse se combine facilement avec le bichromate en produisant un sel double de la formule $KO,SO^3 + KO,2CrO^3$, qui cristallise en prismes aciculaires, d'une couleur rouge moins foncée que celle du bichromate : Le bichromate de potasse est composé de :

Potasse.	31,9
Acide chromique. .	68,1
	100,0

Digitized by Google

TRICHROMATE DE POTASSE, $KO,3CrO^3$ = 197,8 ou 2474.

M. Mitscherlich a obtenu ce sel en traitant 3 équivalents de bichromate de potasse par 1 d'acide nitrique, ou 100 de bichromate par 39,3 d'acide nitrique d'une densité de 1,33 ou 36° de l'aréomètre de Baumé. Le nouveau sel cristallise promptement; les cristaux, qui sont anhydres, sont d'un rouge très-foncé. Ce sel n'a encore été que peu étudié. Il est composé de :

Potasse.	23,86
Acide chromique. .	76,14
	100,00

CHROMATE DE SOUDE, NaO,CrO^3.

Le chromate neutre de soude est isomorphe avec le sulfate de cette base, et comme lui cristallise avec 10 équivalents d'eau : il se prépare comme celui de potasse. Le bichromate se prépare de même, et il est aussi d'un rouge foncé. Ces deux chromates sont sans usages; on ne se sert que de ceux de potasse.

Les chromates de baryte et de strontiane n'offrent d'intérêt que par l'insolubilité du premier, qui offre un moyen de distinguer les sels de baryte de ceux de strontiane.

CHROMATE DE CHAUX.

On fabrique en grand le chromate de chaux pour le transformer en chromate de potasse, que l'on obtient ainsi plus économiquement : cette fabrication a été effectuée d'abord par M. Allain en 1846; elle est la même que celle du chromate de potasse. On mêle le fer chromé en poudre avec la chaux éteinte, également en poudre, ou avec la craie : on peut sans inconvénient, dans ce cas, mettre parties égales, et pousser vivement le feu dès le commencement de l'opération, qui exige la température du rouge-vif, et dure de 6 à 8 heures. Il faut brasser très-souvent pour faciliter l'action oxydante de l'air sur toutes les parties du mélange, qui prend à la fin une couleur verte : la matière doit être broyée, puis délayée avec de l'eau chaude; on agite sans interruption, et l'on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le

Digitized by Google

liquide rougisse faiblement le papier de tournesol ; par cette addition on transforme le chromate neutre peu soluble en bichromate très-soluble, retenant un peu de sulfate de sesquioxyde de fer ; on précipite l'oxyde de fer au moyen d'un peu de carbonate de chaux qui ne réagit pas sur le bichromate ; on laisse déposer le sulfate de chaux et cet oxyde, on décante la liqueur claire, et on lave par décantation ; les dernières eaux de lavage servent pour une autre opération. Le bichromate de chaux en dissolution peut être traité par le carbonate de potasse ; il y aurait de l'avantage à le remplacer par le sulfate. Dans quelques fabriques, au lieu d'employer la chaux seule ou la craie, on se sert d'un mélange de 37 de chaux et 70 de potasse du commerce, qui donne un chromate neutre de potasse et de chaux ; en ajoutant à la dissolution la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter la chaux, on obtient du sulfate de chaux qui se dépose, et du bichromate de potasse qui reste en dissolution ; on concentre pour le couler dans des cristallisoirs en bois doublés de plomb.

Ce mode de préparation donne le bichromate de potasse à un prix de revient beaucoup moindre ; et c'est le seul qui soit pratiqué maintenant. Ce bichromate de chaux peut être employé directement pour la fabrication des chromates de plomb, de baryte ; quant au chromate de zinc, comme il est soluble, il ne peut guère être réellement employé en peinture, comme on l'a annoncé.

Le bichromate de chaux offre une particularité remarquable : l'acide oxalique ne peut pas en précipiter toute la chaux à l'état d'oxalate simple ; par l'ébullition, on obtient une liqueur qui, filtrée chaude, laisse former par le refroidissement un dépôt épais, violet, ce dépôt, lavé à froid, laisse des paillettes cristallines rouge-rose, brillantes, dont la composition est $3\,(CaO,C^2O^3) + Cr^2O^3,3C^2O^3 + 18\,HO$.

Les chromates des autres métaux précédemment étudiés n'offrent que peu d'intérêt : nous ne parlerons des chromates produits par les métaux suivants qu'en traitant de leurs sels.

ANALYSE DES COMBINAISONS DU CHROME.

Ce métal ne peut être dosé convenablement qu'à l'état d'oxyde vert, que l'on peut toujours obtenir, soit du chlorure, soit du sulfate, s'il est à l'état de base, soit du chromate de mercure, s'il est à l'état d'acide.

Digitized by Google

Lorsqu'il est à l'état de base, on le sépare des bases solubles, alcalines ou alcalino-terreuses, en traitant la dissolution chaude par l'ammoniaque caustique, qui ne les précipite pas, et sépare l'oxyde de chrome seul à l'état d'hydrate, s'il y a de la magnésie, ou des oxydes de manganèse, de nikel ou de cobalt : on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque avant de traiter par l'ammoniaque caustique; s'il y a de l'oxyde de zinc, l'ammoniaque mise en excès dissout l'oxyde de zinc qui s'était d'abord déposé. S'il y a de l'alumine, en traitant par la potasse caustique en excès, on précipite les deux oxydes; mais l'alumine se redissout.

Lorsque l'oxyde de fer reste avec celui de chrome, après les avoir précipités ensemble, on les chauffe dans un creuset d'argent, et non de platine, avec de la potasse caustique et du nitrate de potasse, qui donne du chromate de potasse; il ne faut ajouter que peu de nitrate de potasse, pour éviter la formation de l'acide ferrique.

VANADIUM, V ou Vd. = 685 ou 855,8.

Le vanadium est un métal encore très-rare; il fut aperçu d'abord par Del Rio, qui le trouva, en 1801, combiné avec l'oxyde de plomb dans un minéral du Zimapan, et lui donna le nom d'*érythroxium;* Descotils, ayant analysé le même minéral, déclara que ce métal n'était que du chrome. C'est dans une mine de fer de Taberg que M. Sefström l'a découvert : on a trouvé depuis le vanadate de plomb à Wanlokhead en Écosse, dans les schistes cuivreux du Mansfeld, qui le contiennent probablement à l'état de vanadate de cuivre, on a trouvé ce vanadate depuis quelques années en beaux cristaux en Sibérie; il se trouve aussi dans des minerais de fer de Saxe, dans l'oxyde d'urane, etc... C'est principalement dans les scories de l'affinage du fer de Taberg qu'il se rencontre; le fer qui en provient est d'une malléabilité remarquable : il est possible qu'il doive cette propriété au vanadium qu'il contient, et que ce métal contribue à donner des qualités particulières aux aciers qu'il produit.

Ce métal offre de grands traits de ressemblance avec le chrome par ses propriétés chimiques : son oxyde est très-difficile à réduire, et, comme le chrome, lorsqu'on chauffe son oxyde dans un creuset brasqué, les parties en contact avec la brasque sont les seules qui soient réduites à l'état métallique; il est aussi infusible que le chrome. Il est d'un blanc d'argent; tel qu'on l'a obtenu jusqu'ici, il n'est pas

Digitized by Google

malléable ; il se laisse, au contraire, pulvériser facilement ; chauffé au contact de l'air, il brûle avant la chaleur rouge. L'acide nitrique et l'eau régale sont les seuls acides qui puissent le dissoudre ; les autres acides concentrés et bouillants et les alcalis sont sans action sur lui ; on peut même le chauffer au rouge avec ces derniers sans qu'il soit altéré, lorsqu'on ne fait pas intervenir l'oxygène ou l'air. Quoiqu'il soit fortement électro-négatif par rapport au zinc, ce métal ne le réduit d'aucune de ses dissolutions.

Pour obtenir le vanadium, on décompose l'acide vanadique fondu, puis mis en poudre, par le potassium, dans un creuset de platine ou de porcelaine : on lie fortement le couvercle au moyen d'un fil de fer, et l'on chauffe avec une lampe à alcool : la réaction s'opère instantanément avec une légère explosion ; on laisse refroidir ; on traite par l'eau pour dissoudre la potasse, et l'on jette sur un filtre pour recueillir le métal, qui, dans ce cas, est en poudre noire ; on le lave, puis on le sèche ; au soleil il brille d'un éclat métallique qui devient plus vif par le brunissoir et prend une couleur grise.

On l'obtient avec les caractères métalliques complets, en traitant le perchlorure de vanadium, qui est un liquide volatil et fumant, par le gaz ammoniac sec, lequel l'absorbe rapidement avec production de chaleur ; lorsqu'il en est saturé, on chauffe la boule de verre vert dans laquelle on a opéré, au moyen d'une lampe à alcool, en continuant le courant de gaz ammoniac ; lorsque la boule est rouge, la réduction s'opère ; il se dégage du chlorhydrade d'ammoniaque ; le métal qui se réduit au contact de la boule y forme un enduit miroitant, blanc d'argent ; l'intérieur de la masse est floconneux. Il est nécessaire d'opérer avec des produits parfaitement anhydres, et ne chauffer qu'après avoir expulsé l'air complétement ; sans cela, au lieu du métal, on n'aurait qu'un oxyde en poudre noire au centre de la masse.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU VANADIUM.

PROTOXYDE DE VANADIUM, VO = 76,5 ou 955,8.

Le vanadium forme trois combinaisons avec l'oxygène : le protoxyde VO est une poudre noire ; lorsqu'il est compacte, il est très-bon conducteur de l'électricité : on n'est pas encore parvenu à le combiner ni avec les acides ni avec les bases ; on l'obtient

Digitized by Google

en traitant l'acide vanadique par le gaz hydrogène à la chaleur rouge. Cet oxyde est composé de :

Vanadium.	89,54
Oxygène.	10,46
	100,00

BIOXYDE VO^2 = 84,5 ou 1,055,8

Le bioxyde VO^2, lorsqu'il est anhydre, est une poudre noire qui ne fond pas au rouge-cerise, est insoluble dans l'eau, sans action sur le papier de tournesol bleu ou rouge; on ne peut l'obtenir anhydre en desséchant son hydrate : on prépare cet hydrate en décomposant un sel de vanadium par un carbonate alcalin; il se forme un précipité blanc qui doit être maintenu à l'abri du contact de l'air : pour éviter une suroxydation, on le jette sur un filtre; on le lave au moyen de la disposition qui a été indiquée pour l'alumine (T. 2, fig. 142, page 422); le filtre étant toujours rempli d'eau, l'air n'intervient pas. Lorsque le lavage est achevé, on laisse égoutter; on comprime entre des papiers à filtre; l'hydrate est alors gris-brunâtre; pour le sécher, il faut le chauffer au rouge dans le vide.

Lorsqu'on laisse cet oxyde en contact avec l'eau pendant un peu de temps, il s'opère une suroxydation, et l'eau se colore en vert. Il se combine avec les acides en formant des sels dont les dissolutions sont bleues; il se dissout aussi dans les alcalis caustiques avec lesquels il joue le rôle d'acide vanadeux : il se dissout même dans les carbonates alcalins, dont il prend la moitié de la base; de telle sorte que les dissolutions contiennent un vanadite et un bicarbonate; si, au lieu d'un carbonate neutre, on se sert d'un bicarbonate, l'oxyde se dissout encore; mais il fonctionne comme base, et la dissolution, qui est bleue, contient un carbonate double d'alcali et d'oxyde de vanadium. Cet oxyde est composé de :

Vanadium.	81,06
Oxygène.	18,94
	100,00

Digitized by Google

ACIDE VANADIQUE, VO^3 = 92,5 ou 1155,8.

L'acide vanadique anhydre est plus ou moins rouge, selon la manière dont il a été préparé; il est fusible à la chaleur rouge; par le refroidissement, il cristallise. Au moment où la solidification s'opère, la masse devient très-lumineuse, de la circonférence au centre : ce phénomène dure pendant tout le temps de la cristallisation; la masse solide qui en résulte est composée de prismes aciculaires et prend un retrait sensible; il est alors d'une couleur rouge-jaunâtre et transparent sur les bords. Lorsqu'on le fond, il faut éviter la présence des agents réducteurs qui le transformeraient en partie en oxyde; il ne serait plus susceptible de cristalliser et serait noirâtre. Cet acide est un peu soluble dans l'eau; cependant il est insipide, mais il rougit le papier bleu de tournesol humide; il colore l'eau en jaune; lorsqu'on évapore la dissolution, il se réduit en partie : on suppose que c'est par l'action des poussières organiques; la matière devient verte. C'est une combinaison de bioxyde et d'acide vanadique.

Cet acide se réduit très-facilement sous l'influence des acides formant des sels avec le bioxyde qui en résulte; avec l'acide chlorhydrique, il y a immédiatement dégagement de chore; avec les bases, il produit des sels bien caractérisés.

On prépare l'acide vanadique en chauffant du vanadate d'ammoniaque presque au rouge, au contact de l'air, dans un creuset de platine. Il est composé de :

Vanadium.	74,1
Oxygène.	25,9
	100,0

L'acide vanadique se combine en diverses proportions avec le bioxyde de vanadium, et donne des produits, rouges, ou verts, ou jaune-orangé.

CARACTÈRES DES SELS DE VANADIUM.

Les sels dans lesquels le vanadium est la base sont d'un bleu pur, et, en général, à l'état de dissolution; les cristaux hydratés sont bleus ou verts, ce qui peut les faire confondre avec les sels de cuivre; quand ils sont anhydres, ils sont ordinairement bruns, quelquefois verts; leurs dissolutions sont cependant bleues; ils sont

Digitized by Google

presque tous solubles dans l'eau : ils ont là même saveur que les sels de protoxyde de fer.

Les alcalis y font un précipité blanc-grisâtre, qui passe bientôt au brun et se dissout dans un excès du réactif. Cette dissolution est brune, puis incolore. L'acide sulfhydrique ne les précipite pas; les sulfures alcalins y forment un précipité noir, soluble en rouge, dans un excès de sulfure : le premier de ces deux derniers caractères le distinguent du cuivre; le second, du chrome. Le ferrocyanure de potassium le précipite en jaune. La noix de galles donne un précipité bleu aussi foncé que le précipité produit par les sels de peroxyde de fer.

L'acide vanadique joue quelquefois le rôle de base, et produit des sels dont les dissolutions concentrées sont d'un rouge foncé; ils se décolorent souvent par la chaleur, et sont facilement réduits à l'état de sels de bioxyde par les corps désoxydants; les liqueurs deviennent alors bleues; le ferrocyanure de potassium les précipite en vert.

Les sels de vanadium, chauffés au chalumeau, colorent le borax et le phosphate de soude et d'ammoniaque en vert; mais avec ce dernier, si l'on chauffe à la flamme oxydante, le verre prend une belle couleur jaune, qui distingue facilement le vanadium du chrome. On ne peut jamais obtenir de coloration bleue; c'est ce qui les distingue du cuivre.

Nous donnerons peu de détails sur les sels de vanadium, ce métal étant fort rare, et ses combinaisons n'ayant d'importance que pour reconnaître la présence de ce métal dans les minéraux, très-rares aussi, qui en contiennent.

VANADITES.

Le bioxyde de vanadium se combine avec les bases : les sels qu'il produit sont insolubles, excepté ceux des alcalis; ils sont bruns, mais ils verdissent par le lavage. Le vanadite de mercure sert à doser le vanadium; pour cela on traite par le bichlorure de mercure les sels de vanadium qu'on a produits, puis on ajoute de l'ammoniaque qui donne un précipité de vanadite de mercure; en chauffant au rouge dans un creuset de platine le précipité lavé, il reste de l'acide vanadique mêlé d'un peu d'oxyde de mercure; on traite le résidu par le carbonate d'ammoniaque, qui ne dissout que l'acide vanadique; on décompose ensuite le vanadate d'ammoniaque par la chaleur.

Digitized by Google

VANADATES.

Les vanadates sont tantôt incolores, tantôt colorés en jaune; ce sont des modifications seulement isomériques, et qui ne se présentent que quand les sels sont neutres. Quand on les rend acides, elles sont toujours jaunes ou rouges. Si, pour détruire la neutralité, on ajoute un acide énergique, la dissolution se colore d'abord, mais ne tarde pas à devenir incolore; puis elle passe au bleu, par suite de la formation d'un sel à base de bioxyde de vanadium.

Les vanadates peuvent contenir 2 ou même 4 équivalents d'acide; les premiers sont rouges; les seconds rouge-brun.

Les vanadates ne sont pas décomposés par la chaleur rouge; quelques-uns sont solubles dans l'eau, tous sont insolubles dans l'alcool; lorsqu'on les traite par la solution de noix de galles, la liqueur se colore en bleu si foncé qu'elle en paraît noire; le nitrate d'argent y produit un précipité abondant, jaune, qui devient ensuite blanc, et redevient jaune, quand on le chauffe. Les sels de sous-oxyde de mercure y forment un précipité jaune-orangé : ceux d'oxyde de mercure en donnent un jaune-citron : les sels de plomb produisent un précipité jaune qui est gélatineux et non pulvérulent, comme celui que donnent les chromates.

NITRATE DE VANADIUM, $VO^2,2NO^5 = 692,5$ ou 24058.

Ce sel donne une dissolution bleue qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, verdit quand la dissolution est neutre; lorsqu'il est desséché, il se décompose en produisant de l'acide vanadique. On obtient ce sel en dissolvant le vanadium ou ses oxydes dans l'acide nitrique.

CHLORURE DE VANADIUM, $VCl^2 = 139,5$ ou 1744,2.

Ce chlorure correspond au bioxyde; il n'est pas cristallisable; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool. Ce sel est tantôt bleu, tantôt brun, sans que pour cela il y ait différence de composition : il est toujours combiné avec de l'eau qu'on ne peut dégager entièrement sans le décomposer. On le prépare en traitant l'acide vanadique

Digitized by Google

par l'acide chlorhydrique concentré, à froid ; car, si l'on chauffait, le le chlore se dégagerait ; on ajoute un peu de sucre ou d'alcool à la liqueur pour qu'elle ne contienne pas de perchlorure : la dissolution est d'un beau bleu ; on obtient le chlorure brun en traitant le bioxyde calciné par l'acide chlorhydrique concentré ; si l'on y ajoute de l'eau et que l'on concentre par la chaleur, il devient bleu au bout de quelque temps : la coloration bleue se manifeste instantanément pour l'addition d'un peu d'acide sulfurique. Le chlorure se dessèche, sans devenir anhydre, par l'évaporation spontanée, et reste sous forme d'un vernis brun qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau. Le chlorure brun ne peut pas se dessécher : lorsqu'on l'évapore au moyen de la chaleur même peu élevée, il laisse une masse brune qui est oxychlorure. On obtient un oxychlorure bleu ammoniacal en traitant sa dissolution de chlorure neutre par l'ammoniaque : ce composé est pulvérulent, gris-verdâtre, insoluble à froid ; il est composé de :

Vanadium. . . .	49,1
Chlore.	50,9
	100,0

PERCHLORURE DE VANADIUM, VCl^3 = 175 ou 2185,4.

On pourrait nommer ce composé *acide chloro-vanadique :* c'est un liquide jaune pâle, s'il n'est pas mêlé avec un excès de chlore ; il répand à l'air des vapeurs jaune-rougeâtre, et en même temps il se produit un dépôt d'acide vanadique ; la portion de chlorure non décomposée attire l'humidité de l'air, qui le décompose en produisant un oxychlorure gélatineux soluble dans l'eau en jaune pâle ; en concentrant cette dissolution à chaud, il se dégage du chlore : elle devient verte et se change en grande partie en bichlorure ; traité par l'alcool absolu, le perchlorure se colore en rouge et produit de l'éther. Le perchlorure de vanadium absorbe le gaz ammoniac en produisant de la chaleur ; la combinaison est volatile. Si le chlorure est chauffé, le gaz ammoniac le décompose en produisant du vanadium métallique et du chlorure d'ammonium. Il est composé de :

Vanadium.	39,14
Chlore.	60,86
	100,00

Digitized by Google

Le bibromure ressemble en tout au bichlorure : on ne connaît pas l'iodure. Le fluorure est soluble en bleu : desséché, il est brun; on peut l'obtenir cristallisé : les cristaux sont verts; il se combine avec les fluorures alcalins. Ces sels doubles sont solubles dans l'eau et non dans l'alcool.

Le sulfate de bioxyde de vanadium cristallise confusément : les cristaux et la dissolution sont bleus; il forme un sel double avec le sulfate de potasse.

L'acide vanadique se combine avec les acides; le sulfate d'acide vanadique cristallise en paillettes rouges; la dissolution est jaune. Quand on l'évapore à la température de l'ébullition, il se dépose un sel basique : la liqueur contient un sel acide; il se combine avec le sulfate de potasse. Le produit donne par l'évaporation spontanée un dépôt cristallin sous forme de grains composés d'aiguilles à peine perceptibles.

On connaît aussi les nitrate, phosphate, arséniate, etc., d'acide vanadique : ce métal a trop peu d'importance pour que nous donnions plus de détails à son sujet.

CADMIUM, Cd = 55,7 ou 696,8.

Le cadmium ne se trouve que rarement à l'état de sulfure simple : c'est toujours dans les minerais de zinc qu'on le rencontre, mais en très-petite quantité; il a été découvert en même temps par plusieurs chimistes, M. Stromeyer l'avait vu le premier dans un oxyde de zinc impur, et lui avait donné le nom de *cadmium*. Ce métal est d'un blanc grisâtre, brillant; sa texture est fibreuse; il cristallise facilement en octaèdres; il est très-malléable quand il est pur; il suffit qu'il contienne des traces de zinc pour perdre en grande partie cette propriété. Il est mou, se laisse couper facilement; il a cependant une ténacité plus grande que celle de l'étain; on peut en faire des fils et des feuilles très-minces. Quand on courbe une baguette de ce métal, il fait entendre un craquement semblable à celui de l'étain, ce qui provient de sa texture fibreuse et cristalline; sa densité est de 8,69; il fond vers 400° et se volatilise au rouge. Il ne s'altère pas sensiblement à l'air, à la température ordinaire; mais, lorsqu'on le chauffe au point de le volatiliser, sa vapeur brûle avec une flamme brunâtre assez vive : la couleur de cette flamme diffère essentiellement de la flamme produite par le zinc, qui est blanche; il

Digitized by Google

produit, en brûlant, de l'oxyde de cadmium qui est d'un jaune brunâtre : lorsqu'on fond ce métal au chalumeau sur un charbon, il se forme une auréole brun-jaunâtre autour du globule. Ce caractère est assez tranché pour faire reconnaître quand le zinc contient une petite quantité de ce métal : il se dissout facilement dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus d'eau, en dégageant de l'hydrogène.

On l'obtient facilement en chauffant dans une cornue de grès un mélange d'oxyde ou de carbonate de cadmium purs et de charbon. L'opération pourrait se faire même selon quelques chimistes dans un tube de verre vert, luté. Le métal se volatilise et se condense dans le col de la cornue en gouttelettes qui ont l'apparence cristalline.

OXYDE DE CADMIUM, CdO = 63,7 ou 796,8.

Cet oxyde est le seul qui soit bien connu; il est fixe et infusible; sa couleur varie du brun clair au noir, selon la méthode au moyen de laquelle on l'a obtenu : c'est lui qui colore souvent les oxydes de zinc du commerce; et c'est là qu'il a été découvert : il forme un hydrate qui est blanc, et absorbe assez rapidement l'acide carbonique de l'air; il est insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides; il est insoluble dans la potasse et la soude, mais soluble dans l'ammoniaque, et non dans le carbonate de cet alcali.

On obtient cet oxyde à l'état d'hydrate en décomposant un sel de cadmium dissous, par la potasse ou la soude, cet hydrate perd son eau lorsqu'on le chauffe : il faut opérer en vase clos, si l'on veut éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air. On l'obtient anhydre en chauffant le métal au rouge naissant, au contact de l'air : en le chauffant dans un matras de verre à long col, en prolongeant longtemps son ébullition; il est, selon M. Hérapath, en groupes mamelonnés, composés d'aiguilles opaques d'un brun rouge-pourpre. Il est composé de :

Cadmium.	87,45
Oxygène.	12,55
	100,00

Digitized by Google

SOUS-OXYDE DE CADMIUM, Cd^2O = 119,4 ou 1493,6.

Le cadmium forme un sous-oxyde qui se produit à la longue à la surface du métal exposé à l'air; on l'obtient en chauffant l'oxalate de ce métal à + 350°, dans une cornue de verre. Lorsque la décomposition est achevée, il faut boucher immédiatement la cornue pour le laisser refroidir à l'abri du contact de l'air; sans cette précaution, le sous-oxyde pourrait prendre feu en brûlant comme de l'amadou : il est pulvérulent, d'une couleur verte, semblable à celle de l'oxyde de chrome. Les acides le décomposent en cadmium qui reste, et en protoxyde qui se combine avec eux. Si l'on prolonge le contact de l'acide, le cadmium se dissout à son tour en dégageant de l'hydrogène : jusqu'ici on n'a pas réussi à le combiner avec les acides sans le détruire. Il est composé de :

Cadmium.	93,3
Oxygène.	6,7
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE CADMIUM.

Les sels de cadmium sont incolores ; ils ont une saveur métallique, désagréable ; ils cristallisent presque tous facilement ; la potasse, la soude et l'ammoniaque y produisent un précipité blanc, soluble seulement dans un excès d'ammoniaque. Le précipité produit par ces réactifs dans les sels de zinc est également soluble dans ces trois réactifs. Les carbonates alcalins produisent un précipité de carbonate, sans mélange d'hydrate, insoluble dans un excès de chacun d'eux. L'acide sulfhydrique y produit un précipité jaune orangé, pulvérulent et non floconneux, même dans les dissolutions fortement acides : ce caractère distingue ce métal du zinc, et pourrait le faire confondre avec l'arsenic; mais ce dernier corps donne un précipité floconneux, soluble dans les sulfhydrates alcalins; celui de cadmium est insoluble dans ces réactifs. La noix de galle ne produit pas de précipité. Le zinc précipite ce métal sous forme de lames cristallines; le fer ne le précipite pas.

Digitized by Google

NITRATE DE CADMIUM, CdO, NO^5.

Ce sel cristallise en aiguilles qui contiennent 4 équivalents ou 22 pour 100 d'eau, et sont hygrométriques : on l'obtient directement.

CHLORURE DE CADMIUM, Cd Cl. = 91,2 ou 1140.

Le chlorure de cadmium est très-soluble dans l'eau ; il cristallise en prismes à 4 pans transparents, contenant de l'eau de cristallisation efflorescents par la chaleur, fusibles avant la chaleur rouge en masse cristalline nacrée qui se réduit en poudre blanche en absorbant l'humidité de l'air : en chauffant au rouge, il se sublime en paillettes brillantes. Il forme un chlorure double avec l'ammonium, le potassium, le sodium. Les bromure et iodure ressemblent au chlorure et forment les mêmes sels doubles, il est composé de :

Cadmium.	64,07
Chlore.	38,93
	100,00

SULFURE DE CADMIUM, CdS = 71,7 ou 896,8

Le sulfure de cadmium est le seul minerai de cadmium que l'on connaisse : on l'a trouvé à Renfrewshire, près de Bishopton, en Écosse : les minéralogistes le nomment *greenockite ;* il est en prismes hexagonaux, terminés par des pyramides d'un jaune-clair dont la densité est 4,8. On l'obtient artificiellement, par la voie humide, en traitant une dissolution saline acide de cadmium par un courant de gaz sulfhydrique ou par un sulfure alcalin ; il est alors d'une couleur jaune plus ou moins rougeâtre. Si l'on trempe une étoffe dans la dissolution d'un sel de cadmium, puis dans un sulfure alcalin, elle est teinte d'une belle couleur jaune assez solide. Par la voie sèche, on l'obtient aussi en chauffant un mélange d'oxyde de cadmium et de soufre. Lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, il fond et cristallise par le refroidissement en lames micacées jaune-citron quand il est refroidi : tant qu'elles sont chaudes, elles paraissent rouges : quand on le réduit en poudre, il paraît rouge de feu : c'est une très-belle cou-

Digitized by Google

leur qui peut être employée en peinture, et qui, mêlée avec les bleus, donne des couleurs vertes très-belles dont on peut faire varier les nuances. L'acide chlorhydrique concentré le décompose en dégageant de l'acide sulfhydrique. Il est composé de :

Cadmium.	77,6
Soufre.	22,4
	100,0

SULFATE DE CADMIUM.

Le sulfate de cadmium est très-soluble; il cristallise en prismes à 4 pans transparents contenant 4 équivalents ou 25 1/2 pour 100 d'eau qu'ils perdent par la chaleur en fondant d'abord dans leur eau de cristallisation.

ALLIAGES DE CADMIUM.

Les alliages de cadmium n'ont jusqu'ici aucune importance : il suffit d'une très-petite quantité de ce métal pour rendre le cuivre cassant; l'alliage est jaune.

SÉPARATION DU CADMIUM DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Le cadmium est facile à séparer de tous les métaux précédents en traitant, par l'acide sulfhydrique, leurs dissolutions rendues acides au moyen des acides sulfurique ou chlorhydrique; on précipite seulement le cadmium; quelquefois il se précipite un peu de sulfure de zinc par entraînement : on doit redissoudre dans l'acide nitrique le sulfure obtenu, pour le précipiter par une dissolution de carbonate de soude que l'on verse dans la dissolution nitrique bouillante; puis on fait digérer à froid avec du carbonate d'ammoniaque qui dissout le zinc.

EXTRACTION DU CADMIUM.

On retire toujours le cadmium des premiers produits de la distillation du zinc pendant son extraction. Ces premiers produits donnent une poudre brunâtre en brûlant : elle contient de 2 à 10 pour 100 d'oxyde de cadmium ; le reste est de l'oxyde de zinc. On opère la séparation partielle des deux métaux par distillation en mêlant

Digitized by Google

cette poudre avec 25 pour 100 de charbon ; et l'on chauffe au rouge dans des tuyaux en fer auxquels on adapte d'autres tuyaux en tôle, en dehors du fourneau, pour servir de récipient. On distille ainsi tout le cadmium ; il n'entraîne avec lui qu'une petite portion de zinc qui est beaucoup moins volatil : en renouvelant cette distillation, on obtient ainsi du cadmium contenant seulement quelques centièmes de zinc. Si cet alliage ne renferme pas de cuivre, on purifie le cadmium en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique : on évapore pour chasser l'excès d'acide; on étend d'eau, et l'on y plonge un barreau de zinc distillé plusieurs fois ; le cadmium se dépose à l'état métallique : si l'alliage contient du cuivre ; on traite la dissolution dans l'acide chlorhydrique par le carbonate d'ammoniaque dont on met un excès qui, après avoir précipité ensemble les trois métaux à l'état de carbonates, ne redissout que ceux de zinc et de cuivre : le carbonate de cadmium pur, parfaitement lavé et séché est ensuite mêlé avec du charbon pour être distillé.

ÉTAIN, Sn = 58,8 ou 735,5.

L'étain ne se trouve pas à l'état natif dans la nature, mais seulement à l'état d'oxyde, et rarement de sulfure : c'est l'un des métaux usuels qui est le moins généralement répandu ; mais dans ses gisements il est souvent en grande abondance. En Europe, les mines principales sont celles du Cornwal, puis celle de Saxe et de Bohême ; jusqu'ici on n'en a extrait que de faibles quantités en France, aux environs de Limoges d'abord, puis à Piriac, à une distance peu considérable de Nantes ; le plus pur vient de Malacca et de Banca, aux Indes ; on en trouve aussi au Mexique et au Chili.

L'étain est un des métaux les plus anciennement connus ; il est d'un blanc d'argent ; il a une odeur et une saveur particulières et caractéristiques ; sa densité est 7,29 ; la chaleur spécique de l'étain est 0,05623 : il est malléable, surtout à + 100 ; on le réduit par le battage en feuilles minces dont on se sert fréquemment pour envelopper les comestibles : sa ténacité est très-faible. L'expérience a montré qu'un fil de 2 millimètres de diamètre ne résiste pas à une charge de 24 kilogrammes : il a une grande tendance à cristalliser ; et, comme il a peu de ténacité, il produit, lorsqu'on le courbe, un craquement, que l'on nomme *cri* de l'étain, occa-

Digitized by Google

sionné par la rupture et le frottement des fibres cristallines qui se sont formées pendant le refroidissement après le coulage. Lorsqu'on le courbe ainsi en divers sens, il y a production de chaleur. On l'obtient facilement cristallisé par voie humide au moyen d'une disposition imaginée par Dulong : on met au fond d'un vase une dissolution très-concentrée de protochlorure d'étain au-dessus de laquelle on coule doucement une dissolution très-étendue de ce protochlorure, ou même mieux de l'eau seule; puis on introduit dans les deux couches liquides une lame d'étain, avec la précaution de ne pas les mélanger : la lame se recouvre au bout de peu de temps de longs cristaux prismatiques d'étain métallique brillant dont la forme n'a pas été déterminée : on peut faire cristalliser l'étain par fusion; cette cristallisation est confuse. On rend bien apparente la cristallisation de ce métal en lavant la surface avec de l'eau régale faible ou un mélange d'acides nitrique et sulfurique : c'est ainsi que l'on fait paraître cette cristallisation à la surface des plaques de fer blanc, qui paraissent comme moirées par une disposition en feuilles de fougère. Ce résultat, observé pour la première fois en France en 1814, eut une grande vogue; et le fer-blanc ainsi préparé était nommé *moiré métallique*.

L'étain pur fond à + 228°; on peut le couler sur une carte sans qu'elle soit brûlée; il se volatilise au rouge-blanc en petite quantité et lentement : on ne peut le pulvériser par les moyens ordinaires. Lorsqu'on veut le réduire en poudre fine, on le coule dans une boîte sphérique, que l'on nomme *boîte à savonnette*, et l'on agite vivement pendant qu'il se solidifie; on obtient ainsi une partie du métal en poudre très-fine. Aux Indes, où l'étain est appliqué en couches minces, sur des vases de bois, on le réduit en poudre presque impalpable en le coulant dans un bambou traversé dans tous les sens et dans toute sa longueur par un grand nombre de chevilles; puis on lui imprime un mouvement rapide de va et vient : dans cet état de division on le met par places, sur les vases, pour produire des dessins, et, au moyen d'un brunissoir de bois dur, on lui donne l'éclat métallique qu'il ne présente pas tant qu'il est en poudre. Maintenant, à Paris, on obtient l'étain, dans cet état de division, en le précipitant de ses dissolutions par une lame de zinc; il sert ainsi à fabriquer des papiers étamés. L'étain ne s'altère pas sensiblement à l'air, à la température ordinaire; cependant la surface se ternit; mais, lorsqu'on le fond, il s'oxyde à sa surface : cette oxydation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée : au rouge-blanc, il

Digitized by Google

y a incandescence avec flamme blanche : à la température de la fusion, l'oxyde produit est une combinaison de proto et de bioxyde, ou acide stannique. A la chaleur rouge, l'étain décompose l'eau dont l'oxygène le change en acide stannique; l'acide chlorhydrique le dissout en produisant de l'hydrogène et du protochlorure; l'acide sulfurique étendu d'eau, le dissout aussi, mais lentement en dégageant de l'hydrogène, l'acide concentré le dissout rapidement en dégageant de l'acide sulfureux : dans les deux cas, il se produit du sulfate de protoxyde d'étain.

L'acide nitrique monohydraté est sans action sur l'étain, qui y conserve son éclat sans aucune altération, l'acide nitrique, un peu étendu d'eau, agit, au contraire, avec une énergie extrême et le transforme en acide stannique, en dégageant une grande quantité de bioxyde de nitrogène; si l'acide nitrique est très-étendu d'eau, l'étain se dissout sans dégagement de gaz, l'acide et l'eau cependant se décomposent en produisant de l'ammoniaque, d'où il résulte un mélange de 3 équivalents de nitrate de protoxyde d'étain et de 1 de nitrate d'ammoniaque, peut-être combinés ensemble; $3\,Sn + 5\,NO^5 + 4HO = 3\,SnO, NO^5 + NH^4O, NO^5$. L'eau régale le dissout rapidement en produisant du bichlorure.

Lorsqu'on fait bouillir l'étain dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, l'eau se décompose; de l'hydrogène se dégage, et l'acide stannique qui se forme se combine avec l'alcali.

Les usages de l'étain sont nombreux : il sert à former des alliages très-importants, les divers bronzes, la soudure des plombiers, l'étamage du fer, du cuivre, du laiton, des glaces; on l'applique par voie sèche et par voie galvanique. On emploie une quantité considérable de ce métal pour produire les chlorures, sulfates, etc., qui servent comme mordants pour la teinture et la préparation de quelques laques, etc.

L'étain métallique est employé en médecine pour le traitement du ténia et comme vermifuge : 1° en mettant l'étain en limaille dont on fait des pilules de la forme et de la grosseur d'une olive : dans ce cas, il agit probablement mécaniquement; 2° en amalgame composé de :

Étain.	3
Mercure.	1

dans ce cas, il est employé à la dose de quelques centigrammes, comme vermifuge.

Digitized by Google

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC L'OXYGÈNE.

L'étain forme deux oxydes simples; ce sont : 1° le protoxyde SnO, qui est une base faible et joue quelquefois le rôle d'acide : c'est pourquoi on le nomme quelquefois acide stanneux ; 2° le bioxyde, qui est une base très-faible et un acide un peu énergique. Ces deux oxydes se combinent en diverses proportions pour former des oxydes salins.

PROTOXYDE D'ÉTAIN, SnO = 76,7 ou 835, 3.

Le protoxyde d'étain ne se rencontre pas dans la nature : hydraté, il est blanc ; anhydre, il est noir : sa densité est 6,67 ; à l'état d'hydrate, il absorbe facilement l'oxygène : on l'obtient ainsi en décomposant le protochlorure en dissolution par le carbonate d'ammoniaque en excès ; l'acide carbonique se dégage. L'hydrate ainsi préparé perd son eau de combinaison par la simple ébullition de la liqueur, et se sépare en poudre d'un brun noirâtre; on peut aussi l'obtenir en précipitant le protochlorure par la potasse caustique; si l'on met en excès du réactif, le protoxyde se redissout en formant un stannite de potasse qui se décompose par l'ébullition de la liqueur, et laisse déposer le protoxyde anhydre, plus agrégé que par le premier procédé, moins altérable à l'air, et sous forme de petits cristaux noirs que l'on peut laver à l'eau bouillie et sécher à l'air. Ces cristaux, chauffés à + 250°, décrépitent, et se divisent en lames douces au toucher. Lorsqu'on le triture, il devient d'une nuance d'autant plus claire que la poudre est plus fine : mis en contact avec un charbon rouge, il brûle vivement à l'air, et se transforme en bioxyde. Lorsqu'on introduit l'hydrate dans la flamme d'une bougie, il brûle comme de l'amadou. La dissolution de l'hydrate dans la potasse caustique en excès, évaporée rapidement par l'ébullition, laisse déposer la moitié de l'étain à l'état métallique ; l'autre moitié se transforme en bioxyde ou acide stannique : $2\,(KO, SnO) = KO,SnO^2 + Sn + KO$. L'acide stannique reste en combinaison avec une proportion correspondante de potasse.

M. Fremy a obtenu le protoxyde d'étain en poudre rouge en évaporant au bain-marie la liqueur résultant du mélange de protochlorure d'étain et d'ammoniaque. Pendant cette évaporation, l'oxyde d'étain se dépose anhydre sous forme de grains cristallins d'un rouge

Digitized by Google

cinabre, qui prennent la couleur brune ordinaire de cet oxyde par la trituration. Berzélius se demande si ce n'est pas un oxychlorure; mais M. Fremy n'aurait pas laissé ce point douteux. Il est composé de :

Étain.	88,03
Oxygène.	11,97
	100,00

BIOXYDE D'ÉTAIN ou ACIDE STANNIQUE, $SnO^2 = 74,8$ ou 935,3.

Cet oxyde est celui que l'on trouve dans la nature : souvent il est en beaux cristaux noirâtres, très-éclatants, quelquefois d'un brun jaunâtre et translucides. Sa forme primitive est un octaèdre symétrique; sa forme dominante, un prisme rectangulaire droit; les cristaux présentent souvent une hémitropie. Les prismes sont quelquefois cylindroïdes par la multiplicité des troncatures sur les arêtes : on le trouve aussi concrétionné et présentant des couches concentriques qui ont fait nommer cette variété *étain de bois*. Ces couches sont ordinairement de couleurs différentes, qui les font distinguer facilement. On doit penser que c'est un produit stalactiforme, qui a été détaché, puis roulé : cet oxyde est très-dur; il raye le verre : sa densité est 6,96 : il appartient aux terrains primitifs; il est souvent accompagné de quartz, topaze, talc, chaux fluatée, wolfram, molybdène sulfuré, etc. C'est de ce seul minerai que l'on retire l'étain.

Il n'est jamais absolument pur; il contient toujours au moins de l'oxyde de fer noir. Les résultats obtenus sur des minerais provenant de diverses localités.

LOCALITÉS ET AUTEURS.	Oxyde d'étain.	Oxyde de fer.	Oxyde de manganèse.	Oxyde de tantale.	Silice.
Alternon, Cornwall, Klaproth.	99,09—98,8	0,25—0,4	»	»	0,75—0,8
Guananuato, Descostils.....	95,0	5,0	»	»	»
Fimbo, Berzélius.....	93,6	1,4	0,8	2,4	»
Localités inconnues, Vauquelin.	91,0	9,0	»	»	»
Piriac (Loire Inférieure).....	89,4	4,6	trace.	»	3,6
Erzgebirge, Lampadius.....	80,0	14,0	»	»	7

L'acide stannique existe sous deux modifications dont les pro-

Digitized by Google

priétés chimiques sont très-différentes, quoiqu'elles ne soient qu'isomériques ; l'un est nommé acide *métastannique :* l'oxyde naturel appartient à cette modification. L'acide métastannique forme deux hydrates : l'un a pour formule : $SnO^2, 2HO$, et s'obtient en traitant l'étain par l'acide nitrique et séchant à l'air le produit lavé convenablement ; il perd la moitié de cette eau à $+100°$, et devient anhydre avant la chaleur rouge. Cette modification est insoluble dans les acides nitrique et sulfurique, même concentrés ; il se gonfle dans ce dernier en se combinant avec lui, mais sans devenir pour cela soluble ; par le lavage on enlève complétement l'acide sulfurique : il est à peine soluble dans l'acide chlorhydrique, qui produit ainsi un chlorure insoluble dans l'acide chlorhydrique et soluble dans l'eau. Cette dissolution évaporée se coagule comme le blanc d'œuf en se concentrant ; par l'ébullition l'oxyde se sépare. La potasse et la soude caustique dissolvent l'acide métastannique, qui produit des stannates cristallisables : les cristaux ont pour formules : $KO, 5\,SnO^2$; $4\,HO$ et $NaO, 5\,SnO^2, 4\,HO$. Quelques chimistes ont conclu de cette composition que, d'après la loi de la composition des sels, on devait représenter l'équivalent d'acide stannique par la formule Sn^5O^{10}, mais il est probable que dans ces sels les 4 équivalents d'eau, qui s'y trouvent toujours, sont de l'eau basique comme dans les phosphates, et que les formules seraient plutôt : KO ou $NaO, 4\,HO, 5\,SnO^2$. Ces métastannates décomposés par les acides laissent déposer leur acide en masse gélatineuse qui est soluble dans l'ammoniaque. Cette dissolution est détruite par l'ébullition, qui fait déposer l'acide métastannique sous sa forme ordinaire et n'est plus soluble dans l'ammoniaque.

L'acide stannique hydraté et humide se dissout à froid dans l'acide nitrique faible. Cette dissolution n'est pas permanente : la liqueur devient laiteuse, et laisse enfin déposer l'acide stannique en grumeaux gélatineux. Si l'on chauffe la dissolution, elle se coagule à $+50°$, il se dissout également à froid dans l'acide sulfurique étendu d'eau ; la dissolution n'est pas troublée par la chaleur ; l'acide chlorhydrique se comporte comme l'acide sulfurique. La dissolution n'est pas troublée par l'ébullition ni par l'addition d'un excès d'acide. Les alcalis caustiques ou carbonatés le dissolvent : cette dissolution, traitée par les acides, en quantité suffisante pour neutraliser l'alcali, laisse déposer l'acide stannique sans qu'il change de propriété ; on peut le redissoudre de nouveau dans les acides. L'acide stannique est beaucoup plus basique que l'acide métastannique, et forme des sels que l'eau ne décompose pas comme les sels formés par l'acide métastannique.

Digitized by Google

Si le stannate de potasse est chauffé au rouge dans un creuset d'argent, et qu'on le traite ensuite par l'eau, celle-ci dissout seulement la potasse. L'acide stannique éprouve donc par l'action de la chaleur une autre sorte de modification ; car, s'il était à l'état d'acide métastannique, il se dissoudrait à l'état de métastannate.

On peut transformer l'acide stannique en métastannique en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré ; puis en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique ; et réciproquement, on peut transformer l'acide métastannique en acide stannique en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré, puis en distillant : le chlorure distillé, décomposé par un carbonate alcalin, laisse déposer de l'acide stannique.

L'acide stannique est employé dans la fabrication des émaux et des couvertes de poterie et pour polir les corps durs; pour ce dernier usage, ce n'est pas de l'acide stannique pur, mais sa combinaison avec l'oxyde de plomb, connue sous le nom de *potée d'étain*, qui se prépare en chauffant sur la sole d'un four à réverbère, à foyers latéraux, l'alliage de plomb et d'étain. L'acide stannique est composé de :

Étain.	78,61
Oxygène.	21,39
	100,00

SESQUIOXYDE D'ÉTAIN, Sn^2O^3 = 141,6 ou 1770,6.

Ce composé est un oxyde salin, qui peut être représenté par la formule $SnO + SnO^2$. Ce n'est pas la seule combinaison que peuvent former ces deux oxydes; mais c'est la plus connue et la plus importante, parce qu'elle sert à préparer le sesquichlorure. Cet oxyde est blanc à l'état d'hydrate : quand on le chauffe au rouge, à vase clos, pour lui faire perdre son eau, il devient noir, se dissout très-difficilement dans l'acide chlorhydrique faible : cet acide concentré le dissout assez facilement, surtout à chaud; la dissolution saturée de cet oxyde a une saveur astringente, non métallique. M. Fuchs, qui a découvert cet oxyde, l'a obtenu en traitant le protochlorure d'étain par le sesquioxyde de fer hydraté. Ce mode de préparation donne toujours un oxyde jaunâtre, parce qu'une portion de l'oxyde de fer y reste mêlée : on évite cet inconvénient en prenant du sesquichlorure de fer auquel on ajoute de l'ammoniaque en assez grande quantité

Digitized by Google

pour que le précipité, formé d'abord, se redissolve ; puis on y ajoute le protochlorure d'étain ammoniacal en excès. Le mélange doit remplir exactement un flacon que l'on bouche hermétiquement ; on laisse le mélange en digestion à la température de + 50° au moins, et bientôt on voit le sesquioxyde d'étain se déposer ; la liqueur, qui était brun-rouge, s'éclaircit et finit par être colorée faiblement en vert-bleuâtre par le protochlorure de fer qui s'est produit, $2\,SnCl + Fe^2O^3 = Sn^2O^3 + 2\,FeCl$. Il est composé de :

Étain.	83,06
Oxygène.	16,94
	100,00

CARACTÈRES DES SELS D'ÉTAIN.

Les sels de protoxyde d'étain connus sont peu nombreux ; ils ont une saveur métallique astringente, très-désagréable ; ils sont généralement incolores ; ils sont précipités en blanc par la potasse, la soude et l'ammoniaque. Le précipité est soluble dans un excès des deux premiers. Les carbonates alcalins donnent le même précipité, qui est insoluble dans un excès de ces réactifs dont l'acide carbonique se dégage pendant la réaction, les oxydes d'étain ne se combinant pas avec cet acide ; l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins y produisent un précipité brun foncé ; le ferrocyanure de potassium forme un précipité blanc : ils réduisent en partie les sels de sesquioxyde de fer, de protoxyde de cuivre et de mercure. ils précipitent l'or de ses dissolutions à l'état métallique ; si elles sont très-étendues, le précipité est pourpre ; ils absorbent rapidement l'oxygène de l'air, quand ils sont en dissolution, en produisant un précipité blanc qui est un sel basique de bioxyde.

Les sels de bioxyde d'étain sont aussi incolores ; leur saveur est métallique et astringente, la potasse et la soude y produisent un précipité qui se redissout dans un excès de réactif ; les carbonates alcalins se comportent comme avec les sels de protoxyde ; l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins y produisent un précipité jaune sale, soluble dans les sulfures alcalins ; le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc : ils n'absorbent pas l'oxygène de l'air, ne réduisent aucun sel métallique, même partiellement.

Le fer et le zinc précipitent l'étain à l'état métallique dans ces deux espèces de sels.

Digitized by Google

NITRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Il peut s'obtenir en dissolvant l'hydrate de protoxyde dans l'acide nitrique étendu d'eau : on ne peut concentrer cette dissolution sans que le sel se décompose ; on ne peut l'obtenir par l'action de l'acide nitrique sur le métal. On a vu plus haut qu'il se formait alors un mélange de nitrate de protoxyde d'étain et de nitrate d'ammoniaque.

NITRATE DE BIOXYDE D'ÉTAIN.

Ce sel ne peut s'obtenir qu'en dissolvant le bioxyde hydraté provenant de la décomposition du bichlorure par un carbonate alcalin. Lorsqu'on étend d'eau cette dissolution, il se produit toujours un précipité d'hydrate de bioxyde.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN, SnCl = 94,3 ou 1178,5.

Le protochlorure d'étain cristallise en octaèdres et en aiguilles par dissolution : ces cristaux contiennent 2 équivalents d'eau ; lorsqu'on les chauffe à vase clos, ils perdent cette eau et se décomposent en partie. Pendant l'opération, il se forme de l'oxyde d'étain et de l'acide chlorhydrique : lorsque la dessiccation est achevée, si l'on chauffe au rouge, le protochlorure distille sans décomposition ; sa dissolution se décompose en partie, quand on y ajoute une quantité d'eau un peu considérable : il se dépose de l'oxyde d'étain ; il se forme de l'acide chlorhydrique, qui produit avec le chlorure resté en dissolution un chlorydrate de chlorure. La dissolution de ce sel absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se comporte avec les sels métalliques comme il a été indiqué en traitant des caractères de ces sels ; il réagit même mieux que tous les autres comme réductif : ainsi, il réduit complétement les acides de l'arsenic, et en partie les acides molybdique et tungstique ; il fait passer ces derniers à l'état de combinaisons bleues. Il réduit à l'état métallique les dissolutions des sels de mercure et d'argent ; il s'empare de tout l'oxygène de l'acide sulfureux dont le soufre se dépose ; il décompose à plus forte raison les acides du sélénium. C'est au moyen de ce sel qu'on obtient le précipité d'or connu sous le

Digitized by Google

nom de *pourpre de Cassius :* ces réactions donnent naissance à des bichlorures d'étain seulement, ou un mélange de bichlorure et de bioxyde.

Le protochlorure d'étain est employé dans la teinture comme mordant et comme agent de réduction; on le prépare en traitant l'étain métallique en lames par l'acide chlorhydrique concentré dans des vases de grès que l'on chauffe au bain de sable : l'étain doit toujours être en excès. Lorsque l'acide est saturé, on décante la dissolution, que l'on concentre à 45° de l'aréomètre de Baumé : on laisse reposer, et l'on décante; elle se prend en masse cristalline par le refroidissement; dans le commerce on le nomme *sel d'étain, composition.* Quoiqu'il s'altère moins facilement au contact de l'air, quand il est cristallisé, on doit le renfermer dans des vases bien bouchés pour prévenir cette altération. Il est composé de :

Étain.	61,96
Chlore.	38,04
	100,00

BICHLORURE D'ÉTAIN, $SnCl^2$ = 129,8 ou 1621,7.

Le bichlorure d'étain anhydre est un liquide répandant à l'air des fumées épaisses, blanches et pesantes : on le nommait *liqueur fumante de Libavius.* Ce liquide est incolore; sa densité est 2,28; il ne se solidifie pas à la température de — 29°; il bout à + 120° : exposé à l'air, il en absorbe l'humidité et produit de gros cristaux. Le même phénomène se produit quand on mêle ce bichlorure avec le tiers de son poids d'eau. Sa transformation en chlorure hydraté étant instantanée, il y a dégagement de chaleur, et le liquide se prend en masse cristalline, qui est du bichlorure hydraté contenant 5 équivalents d'eau. Il est très-soluble dans l'eau, qui ne le décompose pas, quelle que soit la quantité que l'on en mette, pourvu que l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe le bichlorure d'étain hydraté, il se décompose en même temps que l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique qui se dégage et de l'acide métastannique : si l'on y ajoute soit de l'acide sulfurique monohydraté, soit de l'acide phosphorique anhydre, ils absorbent l'eau, et le chlorure anhydre distille.

On peut obtenir directement le bichlorure d'étain anhydre en

Digitized by Google

chauffant l'étain dans une petite corne tubulée, dans laquelle on fait passer un courant de gaz chlore sec en excès. La combinaison s'opère avec production de chaleur et de lumière; le bichlorure distille : le procédé le plus commode consiste à chauffer dans une cornue munie d'un récipient, un amalgame d'étain réduit en poudre ou de l'étain en limaille fine mêlée avec cinq fois son poids de perchlorure de mercure (sublimé corrosif). Le bichlorure hydraté s'obtient en traitant l'étain par l'eau régale contenant un excès d'acide chlorhydrique.

Dans les arts, ce produit est souvent obtenu au moyen de mélanges d'acide nitrique et de chlorhydrate d'ammoniaque, ou de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique et de nitrate de potasse ou de soude; le produit que l'on obtient ainsi, et qui est connu dans le commerce sous le nom de *composition d'étain*, est toujours un mélange en proportions variables et non déterminées de proto et bichlorure, dont les rapports ne doivent cependant pas être indifférents : il serait beaucoup plus convenable de faire ces produits par des mélanges déterminés de proto et de bichlorure faits séparément. Il est composé de :

Étain.	45,31
Chlore.	54,69
	100,00

Le bichlorure d'étain est employé quelquefois en médecine à l'intérieur pour le traitement des engorgements glanduleux. On prend une cuillerée à bouche de la composition suivante :

Bichlorure d'étain.	25 milligrammes.
Eau distillée.	500 grammes.

Pour le traitement des ulcères cancéreux, on prépare une pommade composée de :

Bichlorure d'étain.	5 à 10 centigrammes.
Axonge.	30 grammes.

On en fait des frictions.

Les deux chlorures d'étain se combinent avec les autres chlorures métalliques, et donnent ainsi des composés souvent cristallisables; le protochlorure acquiert ainsi plus de stabilité. Le bichlorure forme surtout des combinaisons nombreuses, non-seulement avec les chlorures métalliques, mais encore avec plusieurs combinaisons des métalloïdes : 1° avec le bioxyde de nitrogène, qu'il absorbe

Digitized by Google

en grande quantité ; lorsqu'il en est saturé il cristallise, et le produit peut être distillé sans altération : l'eau décompose cette combinaison, le chlorure d'étain se dissout, et le gaz se dégage. 2° Avec le perchlorure de soufre : ce composé s'obtient en traitant le bisulfure d'étain par le chlore sec; ce dernier produit est un liquide brun qui donne des cristaux jaunes ; en les chauffant dans un courant de gaz chlore sec, ils distillent sous forme oléagineuse : ce liquide cristallise par le refroidissement. On peut conserver les cristaux dans un flacon sec ; ils répandent des fumées à l'air ; ils se dissolvent dans l'eau en se décomposant sans que la liqueur se trouble, parce qu'il se produit du bichlorure d'étain hydraté, des acides sulfurique, hyposulfureux et chlorhydrique : il est remarquable de voir dans ce mélange l'acide hyposulfureux ne pas se décomposer. 3° Avec l'acide sulfhydrique. 4° Avec l'hydrogène phosphoré. Avec les chlorures métalliques, les combinaisons contiennent 1 équivalent de chacun des deux sels composants.

SESQUICHLORURE D'ÉTAIN Sn^2Cl^3 = 224,1 ou 2800,2.

Ce sesquichlorure n'a pas été obtenu cristallisé ; il a une saveur purement astringente ; il forme un liquide incolore, qui est employé de préférence pour préparer le pourpre de Cassius, parce qu'il le donne toujours immédiatement d'une très-belle nuance, ce qui n'a pas toujours lieu avec le protochlorure. On l'obtient en traitant le sesquioxyde d'étain par l'acide chlorhydrique : on doit le conserver dans des flacons bien bouchés, pour qu'il n'absorbe pas l'oxygène de l'air. Il est composé de :

Étain.	47,52
Chlore.	52,48

BROMURES D'ÉTAIN.

Le protobromure s'obtient facilement au moyen de l'acide bromhydrique et de l'hydrate de protoxyde; il est soluble dans l'eau : cette dissolution évaporée laisse un produit blanc sec à peine connu.

Le bibromure est solide, volatil, fumant à l'air : en le distillant il produit des cristaux blancs, fusibles, solubles dans l'eau. Pour le préparer on traite la limaille d'étain par le brome : la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière.

Digitized by Google

IODURES D'ÉTAIN.

Le protoiodure est solide, rouge-brunâtre, translucide, fusible et volatil; par la trituration il devient jaune-orangé; il est soluble dans l'eau; la dissolution concentrée à chaud cristallise, par le refroidissement, en aiguilles rougeâtres: il se combine avec les iodures alcalins; dans ces combinaisons, qui sont presque toutes cristallisables, pour 2 équivalents d'iodure d'étain, il y en a 1 d'iodure de potassium ou de sodium; la combinaison est à équivalents égaux avec l'iodure d'ammonium. On l'obtient en traitant la grenaille d'étain par l'iode et l'eau.

Le biiodure cristallise en aiguilles soyeuses, jaunes; l'eau le décompose en partie à froid; à la température de l'ébullition, la décomposition est complète en acide stannique qui se dépose, et acide iodhydrique qui reste en dissolution.

FLUORURES D'ÉTAIN.

Les deux fluorures s'obtiennent en traitant le proto et le bioxyde hydraté par l'acide fluorhydrique. Le protofluorure est cristallisable en prismes brillants, solubles; la dissolution, exposée à l'air, se transforme en bioxyfluorure. Le bifluorure est incristallisable; il se coagule par l'ébullition, et se prend en masse gommeuse par l'évaporation.

Le silicofluorure est très-soluble, cristallisable; il se décompose au contact de l'air en produisant de l'acide fluorhydrique et du silicate d'étain qui se dépose.

PROTOSULFURE D'ÉTAIN, SnS = 74,8 ou 935,5.

Le protosulfure d'étain se trouve dans la nature, mais il est très-rare; on ne l'a encore rencontré que dans le Cornwal: il n'est pas pur; c'est un mélange de pyrite cuivreuse et de sulfure d'étain; Klaproth lui a trouvé la composition suivante.

Cuivre.	30,0
Étain.	26,5
Fer.	12,0
Soufre.	30,5

Digitized by Google

d'où Berzélius a tiré la formule suivante : $Cu^2S + SnS + FeS^2$; il est d'un gris jaunâtre. Le sulfure pur, obtenu artificiellement, est gris de plomb. Quand il a été fondu, son éclat est métallique; il est un peu mou et ductile, sa texture est lamelleuse; on peut le faire cristalliser par fusion : il est un peu moins fusible que l'étain; il est inaltérable par la chaleur seule; mais, au contact de l'air, il brûle en donnant du gaz acide sulfureux qui se dégage, et de l'acide stannique qui reste : l'acide chlorhydrique le dissout en produisant du protochlorure d'étain et de l'acide sulfhydrique.

On peut le réduire en le fondant avec de la limaille de fer. On obtient un culot qui est un sulfure double d'étain et de fer : l'oxyde d'étain ne le réduit pas mieux; il dissout l'étain en toute proportion par la fusion; il a une grande tendance à se combiner avec les autres sulfures métalliques. Cependant, d'après M. Berthier, quand on fond 1 partie de protosulfure d'étain avec 40 parties de protoxyde de plomb, on oxyde complétement l'étain qui reste dans la scorie; on a vu que le sulfure naturel était un triple sulfure de cuivre d'étain et de fer. Il est composé de :

Étain.	78,61
Soufre.	21,39
	100,00

BISULFURE D'ÉTAIN, SnS^2 = 90,8 ou 1135,5.

Ce composé n'existe pas naturellement; il est toujours artificiel; on le nomme *or musif*, *or de Judée*. Préparé par voie sèche, il est en écailles micacées d'un jaune de laiton, qui ont un vif éclat métallique; à la chaleur rouge, il abandonne une partie du soufre et se transforme en protosulfure : l'acide nitrique seul l'attaque, mais difficilement; l'eau régale le transforme en sulfate de bioxyde. Ce sulfure, comme le précédent, est vivement attaqué par le nitre, qui les transforme en sulfate : chauffé au rouge dans un creuset brasqué avec du carbonate de soude, ou dans un creuset ordinaire avec du flux noir en proportion convenable, selon que l'on agit sur le proto ou sur le bisulfure, c'est-à-dire 95 de flux pour 100 de protosulfure, ou 125 pour le bisulfure, on réduit une partie de l'étain à l'état métallique. Le bisulfure d'étain est un sulfacide; il peut se combiner avec les sulfures alcalins qui le dissolvent. Les alcalis caustiques ou carbonatés le dissolvent également.

Digitized by Google

On obtient le bisulfure par plusieurs procédés : 1° en distillant un mélange d'étain, de soufre et d'acide sulfurique à 66°. 2° en distillant un mélange de protosulfure d'étain et de sulfure de mercure, etc.... Le procédé que l'on suit dans les arts consiste à chauffer au bain de sable un matras à long col ou une cornue de verre, contenant un mélange de 3 parties d'un amalgame composé de 2 d'étain et de 1 de mercure, que l'on réduit en poudre en le triturant; on y ajoute 1 ½ partie de fleur de soufre et 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque : on triture le tout ensemble en l'humectant légèrement; on introduit le mélange dans le vase, et l'on chauffe en ayant soin de ne pas aller au delà du rouge naissant. Il s'opère deux séries de réactions successives pendant l'opération, l'étain passant d'abord à l'état de chlorure, puis de sulfure : l'excès de soufre du chlorhydrate d'ammoniaque, du sulfure de mercure et un peu de protochlorure d'étain se volatilisent et se condensent à la partie supérieure du vase et dans le col; le bisulfure d'étain reste seul au fond du matras, sous forme d'une masse légère composée de ces paillettes d'or qui lui ont fait donner le nom d'*or musif* : c'est seulement sous cette forme qu'il est employé dans les arts. On obtiendrait de même le bisulfure en chauffant l'étain divisé avec du soufre; mais il serait en masse et n'aurait pas les qualités qui le font employer pour imiter la dorure sur bois et pour bronzer les plâtres, les terres cuites et pour frotter les coussins de machines électriques. On obtient aussi le bisulfure d'étain par voie humide par plusieurs procédés, principalement en traitant le bichlorure d'étain par l'acide sulfhydrique : il est alors sous forme d'un précipité volumineux d'un jaune sale, recueilli sur un filtre, lavé et séché, il est d'un jaune foncé, et en masse compacte dont la cassure est un peu vitreuse; il retient une assez grande proportion d'eau. Il est composé de :

Étain.	64,75
Soufre.	35,25
	100,00

Le bisulfure d'étain est quelquefois employé en médecine pour le traitement du ténia.

Digitized by Google

SESQUISULFURE D'ÉTAIN, $Sn^2 S^3 = 165,6$ ou 2070,6.

Berzélius admet comme certaine l'existence de ce sulfure; on l'obtient en chauffant le mélange de protosulfure et de soufre jusqu'à ce qu'au rouge sombre il ne distille plus de soufre; il est alors en masse d'un gris jaunâtre, d'un éclat métallique, laquelle, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage de l'acide sulfhydrique, dissout une partie de l'étain et laisse du bisulfure. Il est composé de :

Étain.	71,01
Soufre.	28,99
	100,00

SULFATE D'ÉTAIN.

Le sulfate de protoxyde cristallise en aiguilles; on peut l'obtenir anhydre. Ce sel est employé comme mordant en teinture; il est connu sous le nom de mordant de *Bancroft*, qui s'obtient en laissant digérer pendant une heure un mélange de 2 parties d'étain en grenaille et de 3 d'acide chlorhydrique du commerce : on y ajoute alors peu à peu 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique à 66°. La dissolution de l'étain s'opère vivement; on chauffe au bain de sable tant qu'il se dégage de l'hydrogène; on laisse refroidir; le sel se prend en masse; on le dissout dans l'eau; on pèse l'étain qui reste, et l'on ajoute assez d'eau pour que le rapport entre l'étain dissous et l'eau soit de 1 à 7. Dans les laboratoires, on l'obtient en traitant l'étain en grenailles par 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique à 60°.

Le sulfate de bioxyde est sans usage et sans importance : on l'obtient en traitant, soit l'hydrate de bioxyde par l'acide, soit l'étain en grenaille par 3 fois son poids d'acide sulfurique concentré.

Les autres sels d'étain sont sans importance et sans usages, excepté le chromate de protoxyde, qui est employé en peinture sur verre et sur porcelaine pour obtenir des nuances qui varient, selon les proportions que l'on emploie, du rose-clair au violet presque noir. On l'obtient par double décomposition en traitant la dissolution de protochlorure d'étain par le chromate de potasse, qui produit un précipité volumineux jaune-brunâtre.

SÉPARATION DE L'ÉTAIN DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

L'étain est facile à séparer des métaux précédents, lorsqu'il s'agit de le séparer des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Digitized by Google

La séparation des métaux terreux s'opère au moyen de l'acide sulfhydrique dans les dissolutions rendues un peu acides; et elle s'opère de même pour le fer, le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, le zinc : on peut en outre le séparer de ces métaux au moyen d'une lame de zinc; lorsque avec ces métaux il y a du cadmium, on précipite ce métal avec l'étain par l'acide sulfhydrique, et les deux sulfures lavés peuvent être traités par un sulfure alcalin qui ne dissout que le sulfure d'étain; les deux sulfures peuvent aussi être dissous dans l'eau régale; on évapore presqu'à siccité, et l'on traite par l'ammoniaque qui précipite les deux oxydes : on ajoute ensuite un excès de réactif, qui ne dissout que l'oxyde de cadmium, que l'on sépare ensuite par les procédés qui ont été indiqués, ou mieux on traite les deux sulfures par l'acide nitrique concentré qui dissout seulement le cadmium et laisse l'étain à l'état d'acide stannique : c'est toujours à cet état que l'on doit doser l'étain. Quand le sulfure d'étain est seul, on le transforme en acide stannique, par la calcination, à vase ouvert, dans un creuset de platine. L'étain forme des alliages importants avec le plomb, le bismuth, et le cuivre; nous les décrirons quand nous étudierons ces métaux.

URANIUM, U = 60 ou 750.

L'uranium ne se trouve dans la nature qu'à l'état de combinaison. Le minerai le plus abondant et le plus riche en uranium est le *pechblende*, qui contient de l'oxyde d'uranium : ceux qui en contiennent le plus ensuite sont des phosphates doubles de chaux ou de cuivre et d'uranium. Ce métal a été découvert par Klaproth, en 1789, dans le pechblende.

L'uranium n'a pas encore été obtenu en masse fondue : on ne le connaît qu'en poudre noire; quelquefois cependant il produit des plaques minces adhérentes aux parois des creusets; elles ont un éclat métallique comparable à celui de l'argent. Il est alors un peu malléable; sa densité est d'environ 9 : il a une très-grande affinité pour l'oxygène. Cependant, à la température ordinaire, il ne s'altère pas; mais, au-dessus de + 200°, il brûle au contact de l'air avec un grand éclat; il reste un oxyde vert foncé : il décompose l'eau à froid quand on y ajoute un acide; il brûle dans le chlore avec une vive lumière; mêlé avec le soufre, il se combine avec lui à une température peu élevée.

Digitized by Google

On obtient ce métal en traitant son chlorure anhydre par la moitié de son poids de potassium dans un creuset de platine dont on attache le couvercle avec du fil de fer. On chauffe à la lampe à alcool; la réaction s'opère avec une vive incandescence. On continue à chauffer ensuite plus fortement pour volatiliser l'excès de potassium : on laisse refroidir, on traite par l'eau qui dissout la potasse résultant de la réaction, et l'on dessèche dans le vide : la partie ayant l'aspect métallique que nous avons cité plus haut paraît être une combinaison de platine et d'uranium, et non pas ce dernier métal pur.

COMBINAISONS DE L'URANIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'uranium forme plusieurs combinaisons avec l'oxygène; deux seulement sont des oxydes simples, l'autre est une combinaison saline de ces deux corps. L'oxyde d'uranium, qui constitue en grande partie la pechblende, est cet oxyde salin.

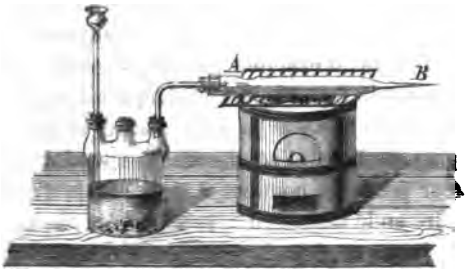
PROTOXYDE D'URANIUM, UO = 68 ou 850.

Cet oxyde est quelquefois obtenu en petits cristaux qui sont des octaèdres réguliers, presque noirs, ayant un éclat très-vif : ordinairement il est en poudre brune; il forme un hydrate qui est brun foncé; dans cet état, il se dissout facilement dans les acides en produisant des sels verts : quand il a été obtenu anhydre, il n'y est pas soluble, si ce n'est dans l'acide nitrique qui le change en sesquioxyde. Lorsqu'on lave l'hydrate avec de l'eau qui a bouilli assez longtemps pour être privée d'air, et qu'on le dessèche ensuite dans le vide, il forme une masse noire, qui se fend en fragments dont la cassure est vitreuse. L'hydrate exposé à l'air absorbe lentement l'oxygène, plus facilement quand on le chauffe à l'air libre pour le sécher, et produit l'oxyde salin. Si l'on chauffe presque à la température rouge, il brûle avec une faible incandescence en produisant le même oxyde salin.

On l'obtient à l'état d'hydrate en décomposant la dissolution de protochlorure d'uranium par l'ammoniaque. Pour préparer l'oxyde anhydre, on décompose l'oxalate de sesquioxyde par le gaz hydrogène à la chaleur rouge : l'oxyde ainsi obtenu est pyrophorique;

Digitized by Google

aussi doit-on faire l'opération dans un tube rétréci à 2 centimètres de l'une de ses extrémités (*fig.* 276), et effilé à l'autre. Lorsque la réaction est achevée, on cesse de chauffer et on laisse refroidir, en continuant à faire passer l'hydrogène ; on ferme ensuite à la lampe les extrémités A et B : l'oxyde est en poudre noire. Si, au lieu d'opérer sur le chlorure d'uranium, on prend le chlorure double de potassium et d'uranium, l'oxyde que l'on obtient a plus de cohésion, et ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire ; il est en paillettes cristallines et en petits octaèdres que l'on isole facilement en dissolvant le chlorure de potassium lorsque l'appareil est refroidi. Cet oxyde est composé de :



(Fig. 276.)

Uranium.	88,14
Oxygène.	11,86
	100,00

SESQUIOXYDE D'URANIUM, U^2O^3 = 134 ou 1800.

Cet oxyde se combine également avec les acides et avec les bases : aussi le peut-on appeler également *acide uranique* : les combinaisons qu'il forme avec les bases suivent la loi qui régit la composition des sels, tandis que les sels qu'il forme en se combinant avec les acides ne suivent pas cette loi. Cet oxyde est jaune ; on ne l'obtient que difficilement anhydre ; quand on chauffe le nitrate d'uranium au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide, il reste un nitrate basique, jaune-rougeâtre : si l'on chauffe plus fort pour décomposer ce sous-sel, l'oxyde se réduit à l'état d'oxyde salin ; mais, lorsqu'on fait bouillir dans l'eau le sous-nitrate il abandonne tout l'acide nitrique ; il ne reste que de l'hydrate de sesquioxyde. Cet hydrate s'obtient plus facilement en exposant l'oxalate de sesquioxyde d'uranium en dissolution à l'action de la

Digitized by Google

lumière solaire; le sesquioxyde cède le sixième de son oxygène à l'acide oxalique qui se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone; mais la proportion d'acide carbonique est augmentée par l'oxygène dégagé de l'oxyde d'uranium : le dépôt violet qui se forme est l'oxyde salin dont la formule est U^4O^5, qui est représenté celle-ci : $2\ UO + U^2O^3$. Cet oxyde hydraté, filtré et lavé, absorbe lentement l'oxygène de l'air, et se change en sesquioxyde hydraté d'une belle couleur jaune; il contient 2 équivalents d'eau que l'on peut lui faire perdre en le chauffant à + 300°. L'oxyde anhydre qui reste est rouge-brique : au delà de cette température, il se change en oxyde salin. L'hydrate de sesquioxyde offre la réaction acide avec le papier de tournesol bleu, et la réaction alcaline avec le papier de Campêche. On ne peut obtenir l'hydrate de cet oxyde en décomposant un sel de sesquioxyde par la soude ou la potasse : le précipité que l'on obtient est un uranate de ces bases, tous les uranates, sans exception, étant insolubles.

Cet oxyde est employé dans les arts pour obtenir des verres et des émaux colorés en jaune; quelquefois la nuance est verdâtre, probablement par suite d'une réduction partielle de l'oxyde pendant la fusion, quoique quelques chimistes prétendent que ce changement est purement isomérique; il est composé de :

Uranium.	83,2
Oxygène.	16,8
	100,0

OXYDE SALIN D'URANIUM.

La composition de cet oxyde n'est pas certainement déterminée; on pense qu'il doit être représenté par la formule U^4O^5, c'est-à-dire $2\ UO + U^2O^3$; il est vert foncé. Cet oxyde est le plus stable; il se produit par la suroxydation du protoxyde et par la réduction partielle du sesquioxyde; c'est lui qui se trouve dans le composé naturel nommé *pechblende*, que l'on trouve dans les filons de plomb et les gisements argentifères, en Saxe et en Bohême, et dans les gisements d'étain dans le Cornwal. Cet oxyde est noir; son éclat est gras; il raye difficilement le verre : sa densité est 5,6; il est infusible au chalumeau; c'est un minéral très-complexe. M. Rammelsberg y a trouvé :

Digitized by Google

Oxyde salin d'uranium. . . .	79,148
Plomb.	6,204
Fer.	3,083
Chaux.	2,808
Magnésie.	0,407
Bismuth et cuivre.	0,648
Silice.	5,301
Arsénic.	1,126
Eau.	0,362
Perte.	0,913
	100,000

Dans quelques échantillons, on trouve de l'étain, de la pyrite de cuivre, du sulfure de zinc, des sulfoarséniures de cobalt et de nickel, et même une combinaison de vanadium. On voit quelquefois à sa surface un enduit jaune qui est du sesquioxyde hydraté. C'est presque toujours à ce minerai que l'on a recours pour se procurer l'oxyde d'uranium.

Le minerai est réduit en poudre; puis par lévigation on sépare les matières les plus légères. L'oxyde d'uranium, étant très-pesant, n'est pas entraîné : la poudre qui reste après le lavage est traitée par l'acide nitrique concentré : on évapore à siccité; on traite par l'eau, qui laisse du sulfate de plomb, de l'arséniate basique de fer, du sesquioxyde de fer et de la silice; la dissolution filtrée est traitée par du gaz sulfureux, qui transforme en acide arsénieux l'acide arsénique produit par l'action de l'acide nitrique, puis on y fait passer du gaz sulfhydrique qui précipite le cuivre, le plomb, l'étain, l'arsenic qui peuvent s'y trouver; on filtre pour séparer ces sulfures; on évapore de nouveau à siccité, et l'on reprend par l'eau qui laisse une nouvelle quantité de sesquioxyde de fer, et l'on évapore de nouveau. Le résidu presque sec est traité dans un flacon par l'éther qui dissout seulement le nitrate d'urane : on favorise la dissolution en agitant souvent; on filtre la liqueur dans une cornue tubulée, à laquelle on adapte un ballon dont on bouche la tubulure et que l'on refroidit par un courant d'eau continu; l'éther s'évapore lentement, et vient se condenser dans le ballon; il reste du nitrate de sesquioxyde pur, que l'on redissout dans l'eau pour le faire cristalliser. Ce nitrate calciné donne l'oxyde salin pur au moyen duquel on peut obtenir toutes les autres combinaisons de l'uranium.

Digitized by Google

CARACTÈRES DES SELS D'URANIUM.

L'uranium forme des sels de protoxyde et de sesquioxyde : ceux de protoxyde sont verts ; on n'en connaît qu'un petit nombre, et ils ont été peu étudiés. Ils sont ou neutres ou basiques ; ils ont une saveur astringente ; ceux qui sont basiques rougissent le curcuma. Les alcalis produisent un précipité brun-noirâtre, gélatineux, qui devient jaune par l'exposition à l'air ; les sels eux-mêmes passent à l'état de sel de sesquioxyde. Le précipité obtenu par les alcalis n'est pas soluble dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins produisent un précipité vert, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique est sans action. Les sulfures alcalins donnent un précipité noir, faiblement soluble dans un excès ; les ferrocyanures alcalins, un précipité jaune ; les précipité ferricyanures, un précipité rouge ; la noix de galle, un brun-chocolat.

Les sels de sesquioxyde sont jaunes ou jaune-orangé : ils produisent facilement des sels doubles ; ils sont en général solubles dans l'eau, et souvent dans l'alcool. Les alcalis y produisent un précipité jaune, gélatineux, qui n'est pas le sesquioxyde, mais une combinaison de cet oxyde avec l'alcali employé. Ce précipité est insoluble dans un excès de réactif ; l'acide tartrique empêche cette précipitation. Les carbonates alcalins produisent un précipité jaune, soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque, et un peu soluble dans ceux de potasse et de soude. Les phosphates et arséniates donnent un précipité blanc-jaunâtre, et les arsénites, un précipité d'un jaune très-vif, qui pourrait être employé en peinture. L'acide sulfhydrique ne les précipite pas, mais les ramène à l'état de sels de protoxyde ; les sulfures alcalins donnent un précipité noir de protosulfure : les ferrocyanures alcalins produisent un précipité brun-rouge, les ferricyanures sont sans action. La constitution des sels neutres de sesquioxyde d'uranium présente une anomalie singulière ; c'est qu'ils ne contiennent que la quantité d'acide qui serait nécessaire, si c'était un protoxyde. Ainsi le sulfate a pour formule $U^2O^3\ SO^3$, au lieu de $U^2O^3, 3SO^3$. M. Peligot, à qui sont dus les premiers travaux auxquels on doit de mieux connaître l'histoire de ce métal, a supposé qu'alors cet oxyde pouvait être considéré comme le protoxyde d'un radical complexe d'uranium et d'oxygène contenant 2 équivalents de chacun des deux corps ; U^2O^2, ou $2(UO)$ qu'il nomme *uranyle*, et par suite le ses-

Digitized by Google

quioxyde d'uranium serait un protoxyde d'uranyle : cette hypothèse heureuse et qui pouvait paraître très-hasardée, semble cependant parfaitement confirmée par la composition d'un oxychlorure de ce métal dont la formule est U^2O^3, Cl, ou $(UO)^2$ Cl. Les sels d'uranium ne sont pas réduits par le zinc ni le fer.

Le sesquioxyde se combine avec les bases et produit des uranates qui sont très-insolubles, même ceux de potasse, de soude, et d'ammoniaque. Ceux dont les bases sont incolores sont jaunes ou jaune-rougeâtre.

NITRATE DE SESQUIOXYDE D'URANIUM, U^2O^3, NO^5 = 186 ou 2475.

On ne connaît pas le nitrate de protoxyde : celui que l'on obtient avec le sesquioxyde est très-soluble ; 100 parties d'eau en dissolvent 200 à + 18°. Il est soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther ; on a vu que pour la préparation de cet oxyde pur, c'était au moyen de ce dernier dissolvant qu'on achevait de le purifier. Malgré sa grande solubilité, on peut le faire cristalliser ; il donne des cristaux volumineux de forme tabulaire, d'un très-beau jaune, qui contiennent 6 équivalents ou 21 pour 100 d'eau, dans laquelle ils fondent. On peut éliminer presque toute cette eau, et, par le refroidissement, le sel est en masse cristalline : les dernières portions d'eau entraînent avec elle, en s'évaporant, une proportion plus ou moins grande d'acide nitrique ; en élevant un peu la température, on chasse une grande partie de l'acide ; et, si l'on traite le résidu par l'eau, elle se colore en jaune en dissolvant un sel qui est fortement basique : cette dissolution ne cristallise pas ; et, quand on l'évapore, on obtient une masse transparente, qui ressemble à un vernis : c'est seulement par la décomposition de ce nitrate que l'on peut obtenir le sesquioxyde d'urane pur : c'est aussi au moyen de ce sel que l'on obtient la plupart des autres combinaisons de cet oxyde, soit en le traitant par l'acide, s'il est plus fixe que l'acide nitrique, comme l'acide sulfurique, soit par double décomposition. Ce sel est presque le seul qui ait de l'importance.

PROTOCHLORURE D'URANIUM, UCl = 95,5 ou 1193,2.

Ce sel peut être obtenu anhydre et hydraté ; quand il est anhydre, on peut le sublimer en le chauffant au rouge, sans qu'il éprouve

Digitized by Google

d'altération ; lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il y a production de chaleur ; la dissolution est verte ; lorsqu'on chauffe le chlorure anhydre au milieu d'un courant de gaz hydrogène sec, une partie du chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, il reste un produit brun qui a pour composition U^4Cl^3. On ne peut pas enlever, dans cette expérience, plus de $\frac{1}{4}$ du chlore du protochlorure : ce sous-chlorure est soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge-pourpre ; il s'en dégage au bout de peu de temps une certaine quantité d'hydrogène ; la dissolution devient verte, et laisse déposer une poudre violacée qui paraît être du protoxyde d'uranium ; le chlorure anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur. La formule de ce composé est : $3\,UCl + NH^3$.

Pour préparer le chlorure anhydre, on fait un mélange de 3 parties d'oxyde d'uranium, de 1 de charbon et de 2 de sucre en poudre ; on chauffe préalablement au rouge dans un creuset couvert, ce qui donne une masse compacte que l'on brise en petits fragments : on les introduit dans la première moitié d'un tube de verre vert, que l'on entoure d'une feuille de cuivre, comme pour les analyses organiques ; on fait arriver un courant de gaz chlore sec ; puis, lorsque l'air a été parfaitement remplacé par ce gaz, on chauffe seulement la partie qui contient le mélange : le chlorure se condense, à mesure qu'il se forme dans la partie du tube qui n'est pas chauffée. Ce chlorure est composé de :

Uranium.	62,83
Chlore.	37,17
	100,00

OXYCHLORURE D'URANIUM ou CHLORURE D'URANYLE, $(UO)^2\,Cl = 171,5$ ou 2143,2.

Ce composé est cristallin, jaune, anhydre, fusible, peu volatil ; sa vapeur est jaune-orangé ; il est soluble dans l'eau, diliquescent : la dissolution aqueuse, évaporée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, cristallise en tables rhomboïdales jaunes : il est soluble dans l'alcool et l'éther ; il se combine avec 3 équivalents de chlorures alcalins ; le sel double produit par le chlorure de potassium cristallise en prismes à 4 pans, contenant 6 équivalents d'eau ; ils sont jaunes : le chlorure d'ammonium donne une dissolution d'un

Digitized by Google

vert foncé, qui cristallise difficilement et irrégulièrement; les cristaux sont verts. On obtient le chlorure d'uranyle en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur du protoxyde d'uranium anhydre, à une chaleur modérée; le chlorure se volatilise, les vapeurs se condensent en longues aiguilles comprimées.

Le brome et le fluor produisent les mêmes combinaisons que le chlore, c'est-à-dire des protobromures et protofluores d'uranium, et des bromures et fluorures d'uranyle. L'iode n'a produit jusqu'ici que du protoiodure d'uranium.

PROTOSULFURE D'URANIUM, US.

On ne connaît que le protosulfure d'uranium : on l'obtient en traitant un sel d'uranium en dissolution par un sulfure alcalin. Il peut servir à la préparation de quelques sels de protoxyde.

SULFATE D'URANIUM.

Le protosulfate d'uranium UO, SO^3 est un sel qui cristallise en prismes d'un beau vert foncé, contenant 4 équivalents d'eau; on peut l'obtenir directement ou en traitant le protochlorure par l'acide sulfurique, en traitant ce sel par beaucoup d'eau, et en chauffant légèrement, il se dépose un sel bibasique gris-verdâtre.

Le sesquioxyde forme aussi un sulfate neutre dont la formule est U^2O^3, SO^3, ou, avec l'hypothèse de l'uranyle, $(UO)^2O, SO^3$, et des sulfates basiques, dont l'un a été trouvé à Joachimsthal en Bohême, en petits mamelons d'un jaune-citron. Le sulfate de sesquioxyde d'uranium se combine avec les sulfates alcalins.

PHOSPHATES D'URANIUM.

On trouve dans la nature le phosphate d'uranium, formant deux variétés minéralogiques. L'une, nommée *uranite*, qui se trouve à Saint-Symphorien de Marmagne aux environs d'Autun, et près de Limoges en France, et aussi en Bavière, à Baltimore, est composée :

Oxyde d'uranium.	59,37
Chaux.	5,66
Acide phosphorique. . . .	14,63
Eau.	14,90
Magnésie, baryte et silice.	5,44
	100,00

Digitized by Google

L'autre, nommée *chalkolite*, offre une composition analogue, l'oxyde de cuivre remplaçant la chaux : on la trouve dans une mine d'étain et de cuivre en Cornwall, et aussi en Saxe et en Bohême. Elle est composée de :

Oxyde d'uranium. . . .	60,25
Oxyde de cuivre. . . .	8,44
Acide phosphorique. . .	15,56
Eau.	15,05
Gangue.	0,70
	100,00

Dans cette seconde variété, la quantité d'oxyde de cuivre est exactement l'équivalent de la quantité de chaux qui se trouve dans la première. Ces deux variétés cristallisent de la même manière : les cristaux sont des prismes à bases carrées ; la première est jaune tirant quelquefois sur le vert ; la seconde est d'un vert émeraude.

SÉPARATION DE L'URANIUM DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

La solubilité de beaucoup de sels d'uranium dans l'alcool, et même dans l'éther, est souvent employée pour séparer ce métal de la chaux et de la strontiane en les transformant d'abord en sulfates : le carbonate d'uranium étant soluble dans les bicarbonates alcalins, on rend les dissolutions un peu acides, puis on y ajoute un excès de carbonate de potasse ou de soude ; on précipite ainsi magnésie, manganèse, fer, etc., et le carbonate d'uranium se dissout dans le bicarbonate alcalin, qui se forme par le dégagement d'acide carbonique, produit par l'excès d'acide ajouté préalablement. Si la dissolution contient des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique, qui est sans action sur les sels d'uranium, on se sert de ce réactif, qui sépare ainsi le cadmium, l'étain, l'antimoine, etc. On dose toujours l'uranium à l'état de protoxyde, ainsi que nous l'avons dit précédemment ; cet oxyde passe assez facilement à travers les filtres : on empêche cet effet, en ajoutant du chlorhydrate ammoniaque à la liqueur, et en lavant avec de l'eau distillée contenant un peu de ce sel qui se volatilise pendant la calcination.

ANTIMOINE, Sb = 645 ou 806,5.

L'antimoine a été isolé pour la première fois de ses combinaisons par Bazile Valentin ; les anciens connaissaient quelques-unes de ses

Digitized by Google

combinaisons; Pline le désigne sous le nom de *stibium*, d'où l'on a tiré son symbole : dans le commerce, on le désigne par le nom de *régule d'antimoine*, ou seulement de *régule*.

On le trouve quelquefois natif, à Huelgoët, à Allemont; il est d'un blanc d'argent, éclatant; sa texture est très-lamelleuse; il se clive facilement d'après la face d'un octaèdre régulier; il est fragile, friable; il est rare qu'il ne contienne pas des traces notables d'arsenic; ce qui se reconnaît facilement au chalumeau. C'est principalement à l'état de sulfure simple qu'on le rencontre, et c'est ce minéral qui sert exclusivement pour l'extraction du métal : les autres combinaisons que nous aurons à citer n'ont d'importance qu'en minéralogie.

Klaproth a trouvé la composition suivante à l'antimoine natif d'Andreasberg.

Antimoine.	98,00
Argent.	1,00
Fer.	0,25
Perte.	0,75
	100,00

L'antimoine tel qu'on l'obtient dans les arts n'est jamais pur : dans les laboratoires on le purifie en le mettant en poudre et le mélangeant avec le dixième de son poids de nitrate de potasse; on projette le mélange par petites portions dans un creuset de terre chauffé au rouge; lorsque toute la matière est dans le creuset, on le maintient en fusion; une scorie se montre à la surface de l'antimoine qui forme un culot. Après le refroidissement, la scorie se sépare facilement; elle contient le fer, le plomb, l'arsenic, le soufre qui ont été oxydés ou acidifiés par la décomposition du nitre. Lorsqu'il est très-pur, la cassure présente de petites lames; il est alors d'un blanc bleuâtre; la surface du culot montre des signes de cristallisation très-visibles par l'apparence de feuilles de fougère : on le fait cristalliser par fusion; les cristaux sont cubiques, mais ordinairement de petite dimension, et se recouvrent de petites aiguilles d'oxyde d'antimoine groupées en houpes.

Ce métal est très-friable : on le réduit très-facilement en poudre; sa densité est 6,8; il fond à environ + 450°, il se volatilise un peu au rouge blanc, et l'on peut même le distiller à cette température au moyen d'un courant de gaz hydrogène qui favorise l'opération. L'air est sans action sensible à froid sur ce métal, qui se ternit cependant à la surface; mais, lorsqu'on le chauffe au rouge au con-

Digitized by Google

tact de l'air, il brûle facilement en produisant des vapeurs d'oxyde d'antimoine qui cristallisent en se condensant. Pendant cette combustion, il produit une flamme blanche. Si l'on projette de l'antimoine fondu au rouge, d'une certaine hauteur, sur une plaque, il se divise en petits grains qui se dispersent en rayonnant et produisent le phénomène de la combustion avec éclat en répandant d'épaisses fumées blanches. L'antimoine en poudre, projeté dans un flacon rempli de gaz chlore sec, se combine avec lui en produisant un phénomène d'incandescence brillante, produit par chaque poussière du métal qui se trouve en contact avec le gaz. Ce métal ne décompose pas l'eau à froid sous l'influence des acides; il ne décompose l'eau seule qu'au rouge blanc; l'acide nitrique, même étendu d'eau, le transforme en acide antimonique qui se dépose : cette propriété peut être utilisée pour purifier l'antimoine du commerce, qui ne contient pas d'étain ordinairement. L'acide nitrique qui est mis en excès retient tous les autres corps en dissolution, excepté une partie du soufre, que l'on peut éliminer à l'aide d'un simple lavage par décantation, au moins en grande partie, puis en faisant chauffer avec un peu de carbonate alcalin.

L'acide chlorhydrique concentré bouillant le dissout en se décomposant; l'hydrogène se dégage, il reste du chlorure d'antimoine; l'acide sulfurique concentré le dissout en se décomposant en partie; de l'acide sulfureux se dégage; l'eau régale le transforme en chlorure : il ne décompose pas l'eau contenant un alcali en dissolution. L'antimoine est employé dans les arts pour préparer quelques médicaments importants, et fabriquer les caractères d'imprimerie.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'OXYGÈNE.

L'antimoine forme deux combinaisons simples, bien caractérisées avec l'oxygène : l'une, qui est l'oxyde d'antimoine, est un sesquioxyde Ob^2O^3; l'autre, l'acide antimonique, Sb^2O^5. Ces deux oxydes se combinent et donnent un produit qui peut être représenté par la formule SbO^2 ou Sb^2O^4 ou Sb^4O^8, résultant de $Sb^2O^3 + Sb^2O^5$: ce composé est quelquefois nommé *acide antimonieux*. Enfin quelques chimistes admettent un sous-oxyde, dont la composition n'a pas été déterminée : ce serait la matière grisâtre qui se forme à la surface de l'antimoine par son exposition à l'air humide, et que l'on peut obtenir quand on emploie comme pôle positif un fil d'antimoine pour décharger une pile électrique dans une dissolution de sul-

Digitized by Google

fate de zinc ou de soude. Cet oxyde forme des flocons d'un gris foncé.

OXYDE D'ANTIMOINE, $Sb^2O^3 = 153$ ou 1913.

L'oxyde d'antimoine se trouve dans la nature à la surface du sulfure naturel ou de l'antimoine natif, à Allemont, à Przibram, à Braunsdorf, souvent en enduits terreux ; il est alors hydraté, blanc-jaunâtre, ou cristallisé sous forme de houppes composées d'aiguilles blanches d'un éclat nacré : il est anhydre dans ce cas : une variété d'Allemont a donné la composition suivante :

Oxyde d'antimoine. . .	86
Oxyde de fer.	3
Acide silicique.	8
Perte.	3
	100

L'oxyde d'antimoine pur est sous forme de petits prismes aciculaires blancs, qui ont un vif éclat presque métallique, quand il est préparé par voie sèche : on lui donne alors le nom de *fleurs argentines d'antimoine ;* obtenu par voie humide, il est blanc, pulvérulent, volumineux et non hydraté, ou hydraté selon le mode de préparation ; on l'obtient cependant cristallisé par voie humide, ainsi que l'a observé M. Mitscherlich en versant goutte à goutte une dissolution bouillante de carbonate de soude dans une dissolution de sesquichlorure d'antimoine dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, pourvu qu'on ne sature pas complétement l'acide. Ces cristaux sont prismatiques. Si l'on opère à froid, le précipité que l'on obtient est hydraté, et sa formule est Sb^2O^3, HO : dans les deux cas, l'acide carbonique se dégage. On l'obtient en petits octaèdres réguliers d'une dissolution bouillante de cet oxyde dans la potasse caustique. Lorsqu'on chauffe cet oxyde à l'abri du contact de l'air, il fond en un liquide jaune qui se solidifie en se refroidissant, et redevient blanc quand il est arrivé à la température ordinaire, et prend une texture cristalline. Si l'on porte la température au rouge, il se volatilise ; et les vapeurs cristallisent en se condensant; il est indécomposable par la chaleur seule. Chauffé légèrement au contact de l'air, il s'enflamme avant la température de sa fusion, en produisant l'oxyde intermédiaire que l'on nomme quelquefois, en

Digitized by Google

raison de sa composition, antimoniate d'oxyde d'antimoine, qui n'est ni fusible ni volatil.

L'oxyde d'antimoine est un peu soluble dans l'eau bouillante ; le refroidissement n'en fait pas déposer : on reconnaît facilement qu'il y en a une petite quantité en dissolution, car l'acide sulfhydrique colore la liqueur en rouge. Cet oxyde se combine avec les acides et avec les bases énergiques : ces deux sortes de combinaisons sont peu stables, car elles sont décomposées par l'eau, surtout quand elle est bouillante ; il ne se dissout que dans les acides concentrés. La présence d'un acide organique, l'acide tartrique, empêche la décomposition par l'eau. On voit ainsi que cet oxyde agit tantôt comme base, tantôt comme acide ; mais c'est un acide très-faible, car il ne peut décomposer les carbonates alcalins par voie humide : cependant il en chasse l'acide carbonique par voie sèche ; on obtient de cette manière des antimonites neutres.

On peut préparer cet oxyde par plusieurs procédés que nous avons déjà cités en partie. Lorsqu'on le prépare au moyen des dissolutions de chlorure d'antimoine et de carbonate de soude, le précipité doit être lavé à l'eau bouillante, parce que, sans cette précaution, ce serait un oxychlorure ; c'est ce procédé qui donne l'oxyde le plus pur. On peut aussi l'obtenir en traitant l'antimoine par l'acide nitrique pur marquant 35 à 40 degrés au pèse-acide ou une densité de 1,2 à 1,3, et chauffant pour favoriser la réaction ; le résidu doit être lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'elles ne rougisse plus le papier bleu de tournesol. On le prépare aussi facilement en chauffant le sulfure en poudre avec de l'acide sulfurique concentré ; cet acide décompose le sulfure en se décomposant lui-même en acide sulfureux et oxygène qui se porte sur l'antimoine et sur le soufre du sulfure, $Sb^2S^3 + 9\,SO^3 = Sb^2O^3 + 12\,SO^2$, ou plus simplement en grillant le sulfure au contact de l'air, $Sb^2S^3 + O^9 = Sb^2O^3 + 3\,SO^2$. Pour cette dernière opération, le sulfure doit être en poudre fine et la chaleur très-modérée, ce sulfure étant facilement fusible : lorsque le grillage est en grande partie opéré, on peut sans crainte augmenter un peu la température. Il est composé de :

Antimoine. . .	84,31
Oxygène. . . .	15,69
	100,00

Digitized by Google

ACIDE ANTIMONIQUE, Sb^2O^5 = 169 ou 2113.

L'acide antimonique anhydre est pulvérulent, d'un blanc jaunâtre ; on l'obtient à l'état d'hydrate : il est alors blanc, et contient 1 équivalent ou 5,1 pour 100 d'eau. Dans ces deux cas, il est sous deux états isomériques : dans l'un, il est saturé par 1 équivalent de base ; dans l'autre, il n'est saturé que par 2 équivalents : on distingue l'acide qui est dans ce dernier cas par le nom d'acide *méta-antimonique*. Les sels formés par cet acide sous les deux modifications ont des propriétés différentes : le biméta-antimoniate de potasse a la propriété de décomposer les sels de soude en produisant un précipité de méta-antimoniate acide de soude, qui est presque insoluble dans l'eau ; c'est le seul réactif connu qui puisse précipiter cet alcali. M. Frémy l'a proposé pour doser la soude.

On prépare l'acide antimonique en traitant l'antimoine par l'acide nitrique concentré ou par de l'eau régale contenant un excès d'acide nitrique ; l'acide antimonique qui se produit est en poudre blanche et hydraté ; en chauffant ce produit à une température de 300 à 400°, l'excès d'acide se volatilise en même temps que l'eau, et l'acide reste anhydre sous forme d'une poudre jaune pâle. Ce procédé donne l'acide antimonique ; quand on décompose le perchlorure Sb^2Cl^5 par l'eau bouillante, la poudre blanche que l'on obtient est l'hydrate d'acide méta-antimonique ; chauffé vers 200°, il perd son eau, jaunit et devient acide méta-antimonique anhydre.

Les antimoniates ont peu d'importance en général ; mais, comme le méta-antimoniate acide de potasse est employé comme réactif de la soude, il est nécessaire de connaître ces deux sels. On obtient l'antimoniate neutre de potasse en chauffant un mélange de 1 partie d'antimoine en poudre et 4 de nitrate de potasse, dans un creuset de terre : la réaction s'opère avec déflagration ; puis on chauffe assez pour achever la réaction. La masse qui reste est pulvérisée ; on la traite par une petite quantité d'eau froide, laquelle dissout la potasse libre et l'azotite de potasse qui s'est produit en petite quantité. Le résidu est de l'antimoniate de potasse anhydre, qui est insoluble ; on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec de l'eau qui le transforme en antimoniate neutre hydraté, qui est soluble, et en biantimoniate insoluble que l'on sépare par filtration : la dissolution évaporée même en consistance sirupeuse ne cristallise pas ; en évaporant davantage, le sel se prend en masse gommeuse en séchant seulement à

Digitized by Google

l'air : il a pour formule $KO, Sb^2O^5, 5\ HO$; lorsqu'il est en dissolution, il absorbe l'acide carbonique de l'air, et se change progressivement en biantimoniate cristallin.

Le méta-antimoniate de potasse s'obtient en chauffant l'antimoniate neutre avec un grand excès de potasse dans un creuset d'argent : la masse fond; traitée par l'eau froide, elle se dissout complétement. La dissolution cristallise par l'évaporation; les cristaux sont anhydres et leur formule est $(KO)^2, Sb^2O^5$. Ces cristaux se décomposent, lorsqu'on les dissout dans l'eau pure, en potasse et biméta-antimoniate de potasse, très-peu soluble à froid, qui est hydraté; il a pour formule $KO, Sb^2O^5, 7\ HO$, dont on sépare la potasse par le lavage. Il est plus soluble dans l'eau à + 50° : si l'on porte la liqueur à l'ébullition, il se modifie en antimoniate neutre; cette modification s'opère spontanément par le contact prolongé de l'eau froide : ce réactif ne doit être dissout qu'au moment de s'en servir, autrement il pourrait induire en erreur lorsqu'on cherche à démontrer la présence de la soude ou à la doser : c'est pourquoi ce réactif est peu usité. L'acide antimonique est composé de :

Antimoine. . .	76,33
Oxygène. . . .	23,67
	100,00

L'antimoniate de potasse est employé en médecine sous les noms d'*antimoine diaphorétique* et de *chaux d'antimoine*; quand on le lave à l'eau bouillante, il reste l'antimoine *diaphorétique lavé*, qui n'est que de l'acide antimonique. Toutes les préparations d'antimoine sont purgatives et vomitives; elles sont en même temps vénéneuses, et ne doivent être employées qu'à des doses très-faibles. Dans les pharmacies, on le prépare souvent en chauffant 1 partie de sulfure d'antimoine avec 2 de nitrate de potasse, en ayant soin de ne pas faire fondre : on pulvérise le produit, que l'on traite par un peu d'eau tiède pour dissoudre la potasse et le nitrite de potasse, puis l'on fait bouillir pendant plusieurs heures avec de l'eau pour transformer l'antimoniate anhydre en antimoniate hydraté.

OXYDE SALIN D'ANTIMOINE, $\frac{Sb^2O^3, Sb^2O^5}{4}$ ou $SbO^2 = 80,5$ ou 1006,5.

Cet oxyde a longtemps été nommé *acide antimonieux* : on le considérait comme un oxyde simple, à cause de sa composition; mais,

Digitized by Google

quand on le traite par l'acide tartrique ou par le tartrate acide de potasse, on dissout 1 équivalent d'oxyde d'antimoine, et on laisse exactement 1 équivalent d'acide antimonique; et, si l'on traite ce composé par une dissolution de potasse caustique, on dissout, au contraire, 1 équivalent d'acide antimonique; il reste 1 équivalent d'oxyde d'antimoine : ces deux réactions démontrent parfaitement quelle peut être la constitution de ce composé; il ne serait pas cependant impossible d'admettre que, sous l'influence de ces réactifs, et par l'affinité de l'un pour l'oxyde et de l'autre pour l'acide, ce composé, s'il existe comme oxyde simple, ne pût se dédoubler ainsi; il ne serait pas le seul exemple de ce genre.

On obtient cet oxyde : 1° en chauffant l'acide antimonique tant qu'il dégage de l'oxygène : il reste ainsi sous forme d'une poudre blanche; 2° en chauffant l'oxyde d'antimoine au contact de l'air jusqu'à ce qu'il cesse d'absorber de l'oxygène; 3° enfin plus sûrement en traitant l'antimoine en poudre par un excès d'acide nitrique, évaporant la liqueur et calcinant le résidu. Il est composé de :

Antimoine.	80,12
Oxygène.	19,88
	100,00

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ.

La composition de ce gaz n'a pas encore pu être déterminée avec exactitude; mais tout porte à croire qu'il doit être constitué comme les hydrogènes phosphoré et arséniqué; il a beaucoup de ressemblance avec le dernier; il brûle avec une flamme jaunâtre, il est décomposé par la chaleur; l'antimoine se dépose : quand il est humide, il est décomposé par l'air de la même manière que l'hydrogène arséniqué; si l'on écrase la flamme de ce gaz sur une plaque de porcelaine, l'hydrogène brûle seul, et l'antimoine se dépose en produisant une tache métallique miroitante; enfin il se comporte comme l'hydrogène arséniqué, lorsqu'on le fait passer dans un tube de verre étroit, chauffé sur une certaine longueur au delà de laquelle l'antimoine se dépose et forme un anneau métallique miroitant; on pourrait donc par ces caractères confondre ce gaz avec l'hydrogène arséniqué dans les recherches de médecine légale. Nous donnerons plus loin les procédés au moyen desquels on reconnaît les empoisonnements par l'antimoine.

On obtient ce gaz en traitant un alliage de zinc et d'antimoine, ou

Digitized by Google

bien en mettant une dissolution de chlorure d'antimoine à laquelle on ajoute de l'acide tartrique, dans un appareil dégageant de l'hydrogène.

CARACTÈRES DES SELS D'ANTIMOINE.

Les sels d'antimoine ont une légère saveur métallique ; ceux qui sont solubles sont incolores. L'oxyde d'antimoine étant une base très-faible, les sels qu'il produit sont en général peu stables et presque toujours plus ou moins décomposés par l'addition d'une certaine quantité d'eau; l'addition d'une petite quantité d'acide tartrique empêche cette décomposition : la potasse et la soude y font un précipité blanc soluble dans un excès de réactif; l'ammoniaque donne le même précipité, mais insoluble dans un excès de cet alcali.

Les carbonates alcalins produisent un précipité blanc avec dégagement d'acide carbonique ; le précipité est insoluble dans un excès de réactif : l'acide sulfhydrique y produit un précipité rouge-orangé ; les sulfures alcalins de même ; le précipité est soluble dans un excès de réactif : les dissolutions concentrées ne sont pas précipitées par la dissolution de ferrocyanure de potassium, quand elle est également concentrée. Le fer, le zinc et même l'étain, précipitent l'antimoine à l'état métallique, en le fondant au chalumeau, on obtient un globule recouvert d'aiguilles blanches d'oxyde d'antimoine ; le globule est cassant.

NITRATE D'ANTIMOINE.

L'oxyde d'antimoine ne forme qu'un nitrate basique, qui se décompose complétement : quand on le traite à plusieurs fois par l'eau, il ne reste alors que l'oxyde d'antimoine hydraté pur : quand on traite l'antimoine en poudre par l'acide nitrique concentré, la réaction se produit à froid : si l'acide est étendu d'eau, elle ne se fait qu'à la température de l'ébullition ; il y a formation de nitrate d'ammoniaque ; mais le procédé le plus sûr consiste à traiter l'oxyde d'antimoine à froid par l'acide nitrique fumant, qui le transforme en une masse composée de paillettes cristallines un peu nacrées, dont la composition est représentée par la formule $(Sb^2O^3)^2, NO^5$; c'est-à-dire que c'est un nitrate sexbasique; car le nitrate neutre serait représenté par $Sb^2O^3, 3NO^5$.

Digitized by Google

SESQUICHLORURE D'ANTIMOINE, $Sb^3 Cl^3 = 235,5$ ou 2902,9.

Ce chlorure correspond par sa composition à l'oxyde d'antimoine : en pharmacie on le nomme *beurre d'antimoine*, à cause de sa consistance ; il est fusible, volatil ; on peut le faire cristalliser par fusion, en décantant la portion non solidifiée par le refroidissement ; on obtient une géode tapissée de cristaux rhomboédriques ; il attire l'humidité de l'air, et y répand même des vapeurs ; il est très-caustique, et ronge les chairs : c'est pourquoi en médecine on le nomme quelquefois *causticum antimoniale*. Il entre en ébullition à + 230°, mais il produit des vapeurs à une température beaucoup plus basse, et peut facilement être distillé ainsi pour le séparer des chlorures d'autres métaux qui peuvent l'accompagner.

Il se dissout dans l'eau quand on n'en met qu'une petite quantité ; si l'on en met davantage il se décompose en oxychlorure blanc qui se dépose ; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique : cet acide retient en dissolution une petite proportion de chlorure non décomposé. On peut, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, redissoudre le précipité que l'on fait reparaître en remettant de l'eau, et ainsi de suite indéfiniment. Cet oxychlorure est insoluble ; on le nommait *poudre d'Algaroth* ; on lui donne pour formule : $Sb^2Cl^3, 2\,Sb^2O^3, HO$; mais cette composition est peu stable. Lorsqu'on traite par l'eau chaude le chlorure dissous dans l'acide chlorhydrique, la liqueur claire décantée laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux dont la formule est : $Sb^2Cl^3, 5\,Sb^2O^3$. Cet oxychlorure est le plus stable ; l'eau ne l'altère pas sensiblement à froid ; il est facilement fusible : chauffé dans une cornue, il laisse distiller le chlorure ; l'oxyde reste pur dans la cornue.

Ces oxychlorures, traités par l'eau bouillante en assez grande quantité, sont entièrement décomposés en oxyde et acide chlorhydriques.

On prépare ce chlorure directement, en faisant passer lentement du gaz chlore sec sur de l'antimoine en poudre ; l'élévation de température produite pendant la combinaison suffit pour faire distiller le chlorure. Berzélius indique comme le procédé le plus convenable celui qui consiste à traiter l'antimoine ou l'oxyde d'antimoine par l'acide sulfurique concentré : on évapore jusqu'à siccité ; puis on mêle la matière pulvérisée avec un peu plus de deux fois son poids de chlorure de sodium ; on introduit dans une cornue et l'on chauffe ;

Digitized by Google

il se forme du chlorure d'antimoine qui distille et du sulfate de soude qui reste dans la cornue. Dans les laboratoires, on conserve les résidus des opérations par lesquelles on a préparé l'acide sulfhydrique au moyen du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique ; on les concentre dans une cornue ; et, lorsque l'excès d'acide et l'eau sont distillés, on change le récipient et l'on élève un peu la température pour distiller le chlorure : dans cette première distillation, il est souvent coloré par une petite proportion de chlorure de fer ; on le distille une seconde fois, en ménageant la chaleur, on l'obtient alors parfaitement blanc.

Ce chlorure est employé pour bronzer les canons de fusil, dont le fer réduit, à l'état métallique, l'antimoine qui reste adhérent à leur surface et les préserve de la rouille. En chirurgie, on s'en sert pour assainir les plaies malsaines ; il ronge les chairs tuméfiées et baveuses : on le conseille pour cautériser les plaies résultant de la morsure des vipères et des bêtes enragées ; mais le succès en est très-douteux. Il est composé de :

Antimoine	54,78
Chlore.	45,22
	100,00

Le sesquichlorure d'antimoine se combine avec les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium : ces chlorures doubles sont tous composés de 2 équivalents de chlorure alcalin et de 1 de sesquichlorure d'antimoine : celui que produit le chlorure de potassium cristallise en prismes rhomboïdaux ; celui qui contient du chlorure de sodium donne de gros cristaux dont la forme n'a pas été déterminée ; celui que donne le chlorure d'ammonium cristallise en dodécaèdres. Ces trois sels sont anhydres, et se dissolvent dans l'eau sans décomposition. Ce caractère distingue parfaitement le chlorure d'antimoine de celui de bismuth, qui, comme on le verra plus tard, produit des sels que l'eau décompose comme ceux d'antimoine, mais forme des chlorures doubles semblables, que l'eau décompose.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE, $Sb^2 Cl^6 = 342$ ou 4272,2.

On obtient difficilement ce perchlorure à l'état de pureté ; il contient presque toujours, ou du chlore en excès qui le colore en jaune, ou du sesquichlorure en dissolution. Pour le préparer, on fait passer

Digitized by Google

sur l'antimoine en poudre un excès de chlore ; puis on distille le produit dans une cornue : l'excès de chlore passe avec les premiers produits qui sont fortement colorés ; on change alors de récipient pour recueillir le produit pur qui est liquide, incolore, d'une odeur forte et désagréable, répand des fumées à l'air, attire l'humidité de l'air, se trouble, et bientôt il donne des cristaux de perchlorure hydraté qui se redissolvent à la longue, la liqueur redevient limpide : lorsqu'on le traite par l'eau, le mélange s'échauffe ; et il se dépose de l'acide antimonique hydraté. Le perchlorure d'antimoine absorbe le gaz oléfiant en grande quantité, et produit de l'éther chloré et de l'acide chlorhydrique : ce phénomène observé depuis plusieurs années par M. Wöhler est analogue au phénomène observé depuis peu de temps par M. Berthelot, au sujet de l'absorption de ce gaz par l'acide sulfurique avec production d'alcool et d'éther. Le perchlorure d'antimoine est composé de :

Antimoine.	37,72
Chlore.	62,28
	100,00

Le perchlorure d'antimoine absorbe une assez grande quantité de gaz ammoniac ; il se solidifie et brunit lorsqu'il en est saturé ; ce produit est volatil ; par la sublimation, il devient blanc.

BROMURE D'ANTIMOINE, $Sb^2\ Br^3 = 363,9$ ou 4547,9.

Le bromure d'antimoine est incolore, solide, fusible à + 90° ; il bout à + 270° les vapeurs en se condensant forment des aiguilles ; il attire l'humidité de l'air et se décompose quand on le traite par l'eau. On l'obtient, d'après Sérullas, en projetant par petites parties de l'antimoine en poudre grossière dans une petite cornue tubulée, contenant du brome : on bouche immédiatement la tubulure après chaque projection d'antimoine : la combinaison s'opère avec incandescence ; lorsque l'on a saturé le brome, on chauffe pour distiller le bromure. Il est composé de :

Antimoine.	35,45
Brome.	64,55
	100,00

Digitized by Google

IODURE D'ANTIMOINE, Sb^2I^3 = 504,9 ou 6347,6.

Ce composé est solide, rouge foncé, fusible, volatil; l'eau le décompose comme le chlorure; si l'on met peu d'eau, la matière devient jaune; c'est alors un oxyiodure qui peut être obtenu cristallisé en paillettes cristallines jaune d'or, on l'obtient aussi en traitant une dissolution d'émétique, à laquelle on ajoute un peu d'acide tartrique, par une dissolution alcoolique d'iode jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ajoutée ne se décolore plus : cet oxyiodure a pour formule $Sb^2I^3, 5Sb^2O^3$, et correspond ainsi à l'oxychlorure le plus stable.

On obtient l'iodure d'antimoine en broyant l'antimoine avec de l'iode : la combinaison s'opère facilement, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, si ce n'est pour le purifier par distillation. Il est composé de :

Antimoine.	25,54
Iode.	74,46
	100,00

FLUORURE D'ANTIMOINE, Sb^2Fl^2 = 183 ou 2332,4 Sb^2Fl^3 = 237 ou 3051,8.

Ces deux fluorures ont été obtenus, le premier en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique; il cristallise, les cristaux qui sont incolores se dissolvent dans l'eau sans décomposition, sa saveur est celle de l'émétique. Le second n'a pas été examiné avec soin; on sait seulement qu'il peut produire des sels doubles avec les fluorures alcalins; on l'obtient en dissolvant l'acide antimonique dans l'acide fluorhydrique.

SILICOFLUORURE D'ANTIMOINE.

Lorsqu'on traite l'oxyde d'antimoine hydraté par l'acide hydrofluosilicique en excès, on obtient une dissolution qui, par l'évaporation lente, donne cette combinaison cristallisée en prismes qui se mettent en poudre par la dessiccation.

SULFURE D'ANTIMOINE, Sb^2S^3 = 177 ou 2213.

Le sulfure d'antimoine se trouve dans la nature sous diverses formes toujours cristallines, ordinairement en prismes qui sont

Digitized by Google

quelquefois cylindroïdes; il est gris de plomb ou d'acier, a un éclat métallique, et tache le papier; c'est le minerai d'antimoine le plus abondant, et le seul, avec l'antimoine natif, qui serve à l'extraction de ce métal : il est en amas ou en filons dans le granit, le gneiss, le micaschiste; il est très-fréquent, mais peu abondant en général dans les nombreux gisements; en Hongrie et en Transylvanie, il est avec de l'or : on le trouve en France dans les départements de la Lozère, de l'Ardèche, du Puy-de-Dôme, du Cantal, de la Haute-Loire, du Gard, etc., et dans beaucoup d'autres contrées de l'Europe, de l'Asie, de l'Amérique : il est souvent accompagné de fer sulfuré, de fer carbonaté, de baryte sulfatée, etc.; quelques variétés sont plombifères, nickélifères, cuprifères; souvent elles contiennent de l'arsenic.

Le sulfure d'antimoine, qui correspond à l'oxyde, est très-fusible : chauffé au contact de l'air, il se grille facilement en donnant de l'acide sulfureux qui se dégage et de l'oxyde d'antimoine : à une température très-élevée; on peut le distiller au milieu d'un courant de gaz nitrogène.

Le gaz hydrogène le décompose à la chaleur rouge; il se dégage de l'acide sulfhydrique et un peu d'hydrogène antimonié. Le charbon le décompose aussi au rouge blanc en donnant du sulfure de carbone qui distille : dans les deux cas l'antimoine métallique reste; mais il retient toujours une petite quantité de soufre : il se combine facilement avec l'iode : on prend les deux corps très-secs et en poudre en parties égales; on les mêle intimement dans une petite cornue, puis on chauffe modérément : il se produit des vapeurs qui se condensent sous forme d'écailles brillantes, rouge-vif, transparentes, fusibles lorsqu'on le chauffe fortement; au contact de l'air il se décompose, l'iode se volatilise; le soufre donne de l'acide sulfureux, et l'antimoine de l'oxyde. Le chlore agit fortement sur le sulfure d'antimoine, en produisant des chlorures d'antimoine et de soufre. L'acide nitrique fumant transforme l'antimoine en oxyde salin, et le soufre en acide sulfurique : l'acide chlorhydrique en dégage de l'acide sulfhydrique, et produit du sesquichlorure; l'acide sulfurique concentré le décompose à chaud en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate d'antimoine; les alcalis, par voie humide ou par voie sèche, le transforment en antimonites et en sulfantimonites.

Le sulfure d'antimoine, préparé par voie humide, est hydraté et alors de couleur orangée; en le desséchant, il devient gris; on l'obtient en traitant une dissolution de sesquichlorure dans l'eau aci-

Digitized by Google

dulée par l'acide sulfhydrique : dans cet état, il est hydraté, et se dissout dans les sulfures alcalins avec lesquels il se combine pour former des sulfantimonites qui, traités par un acide, laissent déposer de nouveau l'hydrate de sulfure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine anhydre est composé de :

Antimoine.	72,88
Soufre.	27,12
	100,00

Lorsqu'on précipite l'antimoine par un sulfure alcalin, ce n'est plus du sulfure hydraté que l'on obtient, mais un mélange d'oxyde, de sulfure et même de persulfure d'antimoine dont les proportions variables produisent deux composés particuliers employés en médecine sous les noms de *kermès minéral* et de *soufre doré*, etc. ; on obtient aussi par voie sèche et sans addition de corps étranger des oxysulfures qui sont connus dans les arts sous le nom de *verre d'antimoine*, de *crocus metallorum*, de *foie d'antimoine*.

Le verre d'antimoine s'obtient en grillant incomplétement le sulfure, puis le fondant ; ou en fondant un mélange d'oxyde et de soufre, dans des proportions convenables; ce procédé est le seul qui soit susceptible de donner un produit d'une composition constante. Proust indique les proportions suivantes ; 24 parties d'oxyde d'antimoine et 1 de soufre. On chauffe dans un creuset de terre couvert jusqu'à ce que la masse soit fondue pour être coulée en plaque ; il est d'un beau rouge hyacinthe et transparent. Il se produit en quantité assez considérable dans le traitement du minerai en grand ; mais sa couleur varie selon que la proportion de l'un ou de l'autre des composants augmente ; lorsque l'oxyde domine, il est rouge ; lorsque c'est le sulfure, il brunit : c'est la différence de ces proportions qui produit les trois variétés que nous avons citées.

Le verre d'antimoine est principalement employé pour la préparation de l'émétique ; il est composé de :

Oxyde d'antimoine.	88,89
Sulfure.	11,11
	100,00

Le crocus, qui est jaune rougeâtre est composé de :

Oxyde.	80
Sulfure.	20
	100

Digitized by Google

Le foie d'antimoine, qui est brun rouge, contient :

Oxyde.	66,67
Sulfure.	33,33
	100,00

Le *kermès* est le plus important de ces composés ; on l'obtient, par voie sèche et par voie humide, en fondant un mélange de 5 parties de sulfure d'antimoine et de 3 de carbonate de soude sec, dans un creuset de terre couvert. Lorsque la fusion est achevée, on coule en plaque ; on réduit en poudre pour faire bouillir dans 80 à 100 parties d'eau ; on filtre la liqueur bouillante, qui laisse déposer le kermès par le refroidissement ; on le reçoit sur un filtre : la liqueur filtrée sert à traiter à plusieurs reprises le résidu jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien ; les dernières liqueurs sont filtrées à part ; le kermès est lavé à l'eau distillée, puis séché à une douce chaleur, et conservé en vase clos et à l'abri de la lumière, qui le décompose ; l'antimoine s'oxyde complétement, et le soufre reste libre. Le kermès contient quelquefois de l'arsenic, parce que le sulfure d'antimoine en renferme lui-même.

En traitant par l'acide chlorhydrique les eaux filtrées sur le kermès, on obtient un autre précipité d'un rouge plus foncé que le kermès ; il est de même employé en médecine sous le nom de *soufre doré*. Ces deux corps sont des mélanges et non des combinaisons. Le sulfure et l'oxyde se voient distinctement au microscope.

Pour préparer le kermès par voie humide, on fait bouillir 1 partie de sulfure d'antimoine avec 22 ½ parties de carbonate de soude anhydre dissous dans 250 d'eau ; on filtre rapidement ; la liqueur bouillante laisse déposer le kermès par le refroidissement : lorsqu'il est déposé, on filtre et l'on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique pour produire le soufre doré comme dans le procédé par la voie sèche.

On prépare avec le kermès des tablettes de 6 décigrammes avec :

Kermès.	1 gramme
Sucre.	55
Gomme arabique. . . .	4
Eau de fleur d'oranger. .	4

On trouve le kermès dans la nature : il est quelquefois cristallisé en houppes composées d'aiguilles prismatiques très-fines, plus sou-

Digitized by Google

vent pulvérulent. Il est d'un rouge sombre peu éclatant, tendre et même friable; on le rencontre dans la plupart des gisements d'antimoine à la surface du sulfure. Il est composé de :

Sulfure d'antimoine. . .	70
Oxyde d'antimoine. . .	30
	100

PERSULFURE D'ANTIMOINE, Sb^2S^4 — 209 ou 2613.

Le persulfure d'antimoine est d'un jaune rougeâtre; il est aussi nommé soufre doré, quoique sa composition soit très-différente de celui dont nous avons parlé précédemment; on le prépare de différentes manières : 1° en traitant par l'acide sulfhydrique une dissolution de perchlorure d'antimoine; 2° pour les usages de la médecine, par le procédé indiqué par M. Mitscherlich, lequel consiste à fondre un mélange de 18 de sulfure d'antimoine, de 12 de carbonate de soude sec, 13 de chaux et 3 $\frac{1}{2}$ de soufre : toutes ces matières en poudre fine sont triturées; la chaux intervient pour faciliter la décomposition du carbonate de soude; on traite par l'eau qui dissout un sulfantimoniate tribasique de soude qui se dissout dans l'eau sans décomposition; on verse dans la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendus d'eau; le premier ne doit pas contenir de fer ni le second de plomb; il faut mettre un excès d'acide. Le persulfure filtré doit être lavé d'abord avec de l'eau acidulée, puis de l'eau distillée : on comprime ensuite le filtre pour l'essorer, puis on le sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Il est composé de :

Antimoine.	61,7
Soufre.	38,3
	100,0

Ce composé est un sulfacide très-énergique qui forme des sels bien cristallisables. Pour obtenir le sulfantimoniate de soude, on introduit le mélange cité plus haut dans un flacon; on le remplit exactement d'eau, on bouche hermétiquement, et on laisse en digestion pendant quelques jours, à une douce chaleur, en agitant souvent; on filtre, et l'on concentre la dissolution d'abord à feu nu, puis dans le vide : on obtient ainsi le sulfantimoniate en gros cristaux

Digitized by Google

jettines, dont la formule est : $(NaS)^2$, Sb^2O^5, 18 HO. Les sulfantimonites neutres sont insolubles.

SULFATES D'ANTIMOINE.

L'acide sulfurique forme différentes combinaisons avec l'oxyde d'antimoine : Sb^2O^3, 3 SO^3, qui est le sulfate neutre, s'obtient en faisant bouillir l'oxyde d'antimoine avec l'acide sulfurique concentré ; il se prend en masse cristalline qui, traitée par l'eau, se décompose en produisant un sulfate tribasique Sb^2O^3, SO^3. Quelques chimistes attribuent au sulfate que l'on obtient en faisant bouillir l'oxyde avec l'acide sulfurique de Nordhausen, la formule : Sb^2O^3, 2 SO^3. Lorsqu'on traite l'oxychlorure Sb^2 Cl^3, 2 Sb^2O, HO par l'acide sulfurique concentré, on obtient un sulfate de la formule Sb^2O^3, 4 SO^3 HO, qui, traité par l'eau chaude, donne un sulfate basique de la formule $(Sb^2O^3)^2$, SO^3. Toutes ces combinaisons sont sans usage.

Les autres sels à acides minéraux formés par l'antimoine sont encore moins importants ; on se sert cependant en médecine d'une préparation que l'on avait pensé devoir contenir un phosphate d'antimoine, et qui est connue en pharmacie sous les noms de *poudre de Jacob*. Le docteur James l'obtient en calcinant un mélange de parties égales de corne de cerf râpée et de sulfure d'antimoine, jusqu'à ce que la matière soit blanche ; Berzélius, qui l'a analysée, y a trouvé 3 pour 100 d'oxyde d'antimoine, 33 de phosphate de chaux et 1 d'antimonite de chaux. Maintenant dans les pharmacies, au lieu de corne de cerf, on se sert de cendres d'os.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

L'antimoine se combine facilement avec la plupart des métaux : un seul de ses alliages est employé dans les arts, c'est celui qu'il forme avec le plomb pour la fonte des caractères d'imprimerie : nous en parlerons en traitant du plomb. Avec l'étain il forme des alliages qui sont employés pour faire des cuillers, fourchettes, théières, etc. ; cet alliage est souvent nommé métal d'Alger ; l'antimoine donne de la dureté à l'étain, au zinc, etc. Il forme avec le potassium un alliage qui peut être pyrophorique, lorsqu'il est préparé comme l'a indiqué Sérullas, ou bien en culot fondu qui décompose lentement l'eau.

L'alliage pyrophorique s'obtient en chauffant au rouge-blanc un mélange de 98 d'émétique porphyrisé et 2 de noir de fumée ; on

Digitized by Google

l'introduit dans des creusets dont on lute exactement le couvercle; et l'on chauffe au rouge blanc pendant deux heures : on laisse refroidir lentement sous une cloche sèche. On peut, lorsque cet alliage est entièrement froid, le renfermer dans un flacon parfaitement sec, que l'on bouche hermétiquement; il peut se conserver ainsi pendant plusieurs mois avec ses propriétés. Quand cet alliage a été bien préparé par ce procédé, et que l'air est un peu humide, il détone spontanément; mais souvent on est forcé de projeter quelques gouttes d'eau sur le culot spongieux qu'il forme; il éclate dans tous les cas vivement et projete au loin des fragments dont il faut se garder; cet alliage n'est pas fusible. On prépare un autre alliage, fusible au rouge-blanc, en chauffant un mélange de tartrate acide de potasse et de sulfure d'antimoine, ou bien de 6 parties d'émétique et 1 de nitrate de potasse, ou même directement en chauffant dans une cloche courbe, pleine de gaz nitrogène, de l'antimoine en poudre avec du potassium; la combinaison s'opère avec production de lumière. Cet alliage forme un culot métallique, cassant, lamelleux, éclatant, qui décompose l'eau et s'altère lentement à l'air.

Le fer et l'antimoine produisent un alliage assez dur pour faire feu au briquet, il fond à une forte chaleur blanche; on le prépare en chauffant à la forge, dans un creuset de terre, un mélange de 70 parties d'antimoine et de 30 de limaille de fer recouvert de charbon pour prévenir l'oxydation. Cet alliage, inutile d'ailleurs, est appelé *alliage de Réaumur*, du nom de celui qui l'obtint le premier.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Les aptitudes particulières des combinaisons de l'antimoine permettent de le séparer facilement de la plupart des métaux précédemment étudiés.

La séparation de tous ces métaux, excepté l'étain, peut s'opérer facilement en ajoutant de l'acide tartrique, puis de l'eau, qui ne décompose plus alors les combinaisons d'antimoine; et l'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui ne précipite que l'antimoine, s'il n'y a ni cadmium ni étain. Si ces métaux se trouvent dans la dissolution, on lave le précipité par décantation, pour entraîner les métaux non précipités, puis on verse sur le précipité complexe un excès d'hydro-sulfate sulfuré d'ammoniaque, on opère dans un matras à fond plat, bouché imparfaitement avec du papier; on maintient le mélange à la température de + 50°, qui fait dégager

Digitized by Google

une petite quantité d'acide sulfhydrique, les sulfures d'antimoine et d'étain le dissolvent seuls; la liqueur filtrée est décomposée par de l'acide chlorhydrique, qui précipite les deux sulfures d'antimoine et d'étain restés seuls; on les recueille sur un filtre; puis on les lave, pour les dissoudre, dans l'acide chlorhydrique ou mieux l'eau régale, contenant un excès d'acide chlorhydrique; et l'on plonge dans la dissolution étendue d'eau une baguette d'étain pur; l'antimoine est précipité seul à l'état métallique. Si l'on veut doser l'étain, il est nécessaire de peser exactement la baguette qui sert à faire la précipitation, avant et après l'opération.

L'antimoine ne peut être dosé avec certitude à l'état d'oxyde ni d'acide, parce que l'on ne peut être certain du degré réel d'oxydation; car, si c'est à l'état d'acide, il perd plus ou moins d'oxygène pendant la calcination; s'il est à l'état d'oxyde, il en prend, au contraire, plus ou moins; et l'on ne peut savoir certainement, dans un cas comme dans l'autre, si l'on est arrivé à la composition normale, SbO^2; c'est toujours ou à l'état métallique ou en déduisant l'antimoine du poids du sulfure Sb^2S^3, dont on transforme le soufre en acide sulfurique au moyen de l'eau régale en excès, à laquelle on ajoute quelquefois du chlorate de potasse : on ajoute un assez grand excès d'acide chlorhydrique ou de l'acide tartrique pour empêcher la décomposition du chlorure d'antimoine, quand on ajoute de l'eau pour traiter par le chlorure de barium au moyen duquel on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte qui donne le poids du soufre : en retranchant ce poids de celui du sulfure préalablement pesé, la différence représente le poids de l'antimoine.

Toutes les combinaisons de l'antimoine sont vénéneuses, et l'on a quelquefois à constater la présence de ce métal dans les recherches de médecine légale : cette recherche se fait au moyen de l'appareil de Marsh, comme pour l'arsenic (*fig.* 118, page 459, t. I). Les matières à examiner sont délayées avec de l'eau distillée, à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique; on ajoute du chlorate de potasse dans la proportion de 20 pour 100 du poids de la matière en expérience, et l'on fait bouillir : on filtre bouillant, et l'on concentre pour introduire dans l'appareil à dégagement. S'il y a de l'antimoine, il se produit, au-delà de la partie du tube qui est chauffée, un anneau miroitant qui ressemble un peu à l'anneau formé par l'arsenic, et qui pourrait, quoique plus brun, être confondu avec ce corps, dont on le distingue par quelques réactions nécessaires pour le

Digitized by Google

caractériser. On dissout le métal déposé dans l'acide chlorhydrique : on traite ensuite la dissolution par l'acide sulfhydrique, qui donne un précipité rouge-jaunâtre, tandis que l'arsenic donne un précipité jaune ; ce sulfure n'est pas volatil comme celui d'arsenic ; en brûlant il produit bien des fumées blanches, mais sans odeur d'ail. La dissolution du chlorure, traitée par des lames de fer, de zinc ou même d'étain, donne un précipité d'antimoine métallique en poudre noire, qui, séché et chauffé dans un tube, ne se volatilise pas.

TUNGSTÈNE ou WOLFRAMIUM, W = 95 ou 1185.

Le tungstène se trouve dans la nature à l'état d'acide tungstique : combiné avec la chaux, c'est le *scheelin calcaire ;* combiné avec les oxydes de fer et de manganèse, il constitue le *wolfram ou scheelin ferruginé,* d'où l'on a tiré le nom allemand et le symbole de ce métal. Ces minéraux appartiennent aux terrains primitifs.

Ce métal est facilement obtenu de la réduction de son oxyde, soit par le gaz hydrogène dans un tube de porcelaine, soit par le charbon ; il est très-difficilement fusible ; il faut la plus forte température de la forge pour en opérer la fusion : il se présente alors sous forme de grains gris de fer ; il est aigre, très-dur, car la lime ne l'entame pas ; obtenu par le gaz hydrogène, il est en poudre gris-foncé ; il prend de l'éclat et la couleur du fer sous le brunissoir. Sa densité est 17,5 ; à la température ordinaire, l'air n'a pas d'action sur lui, mais, à la chaleur rouge, il absorbe l'oxygène et se change en acide tungstique : si le métal est en poudre, il brûle avec flamme. Il décompose l'eau à la température du rouge-blanc, en dégageant de l'hydrogène et formant de l'acide tungstique ; il ne la décompose pas à froid en présence des acides : à froid, l'acide nitrique l'attaque facilement et le change en acide tungstique ; l'acide sulfurique l'attaque seulement à chaud ; l'acide chlorhydrique est presque sans action sur ce métal.

COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le tungstène forme trois combinaisons avec l'oxygène ; l'une d'elles est une combinaison des deux autres.

Digitized by Google

OXYDE DE TUNGSTÈNE, WO^2 = 101 ou 1288.

La formule montre que cette combinaison est un bioxyde ; c'est une base, mais très-faible ; il fait ainsi exception aux aptitudes des bioxydes en général, qui sont des oxydes singuliers, ne fonctionnant habituellement comme bases qu'à la condition de se décomposer. Tel qu'on le prépare par voie sèche, il est noir, pulvérulent ; on peut cependant l'avoir cristallin, en décomposant par l'hydrogène l'acide tungstique cristallisé et chauffé au rouge naissant : M. Wöhler l'a obtenu en paillettes brillantes d'un rouge de cuivre, en mettant une lame de zinc dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau et recouvrant de l'acide tungstique : dans cet état, il absorbe facilement l'oxygène dès qu'on enlève le zinc, et lorsqu'on le filtre pour le sécher. On peut le préparer facilement en traitant le chlorure par l'eau qui le décompose, en donnant de l'acide chlorhydrique qui reste dans la dissolution, et de l'oxyde de tungstène qui se dépose en poudre brun-violacé qui s'oxyde facilement. L'oxyde noir pulvérulent se prépare en fondant 1 partie de wolfram réduit en poudre impalpable avec 2 parties de carbonate de potasse sec, dans un creuset de platine ; il se forme ainsi du tungstate de potasse soluble ; on le dissout dans l'eau, et l'on filtre pour séparer les oxydes de fer et de manganèse ; on ajoute à la dissolution 1 $\frac{1}{2}$ partie de sel ammoniac ; on évapore à siccité, et l'on chauffe au rouge ; à cette température, il se forme du chlorure de potassium, l'acide tungstique et l'ammoniaque réagissent l'un sur l'autre en donnant de l'eau, du nitrogène et de l'oxyde de tungstène, qui est protégé contre l'action oxydante, et l'air par le chlorure de potassium qui l'enveloppe. Lorsque le creuset est refroidi, on traite par l'eau qui dissout le chlorure et laisse l'oxyde souvent mêlé d'un peu d'acide tungstique qui n'a pas été réduit ; on enlève celui-ci en faisant digérer dans une faible dissolution de potasse ; on lave sur un filtre que l'on sèche dans le vide. L'oxyde obtenu de cette manière est tout à fait noir, et ne se change pas aussi facilement en acide tungstique que celui qui est préparé par les autres procédés. Quelques chimistes pensent que ce sont deux modifications isomériques : l'oxyde de tungstène chauffé au rouge brûle comme de l'amadou et se change en acide tungstique ; sa tendance à s'acidifier est telle qu'il décompose l'eau d'une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustiques, en dégageant de l'hydrogène : il peut cependant se combiner

Digitized by Google

avec les bases. M. Wöhler a obtenu un bitungstite de soude en traitant à chaud le bitungstate chauffé au rouge sombre, par un courant de gaz hydrogène; le produit, traité par l'eau pour dissoudre le tungstate non décomposé, laisse des cubes et des paillettes jaune d'or, qui ont un éclat métallique. Ce sel est très-stable, et ne peut être dissous que par l'acide fluorhydrique; sa composition est : $NaO, 2\ WO^2$. Ces propriétés remarquables tendent à confirmer l'opinion d'un état isomérique particulier. On n'a d'ailleurs pu obtenir de combinaisons semblables avec aucune autre base. Il est composé de :

Tungstène. . . .	85,58
Oxygène. . . .	14,42
	100,00

ACIDE TUNGSTIQUE, WO^3 = 119 ou 1388.

L'acide tungstique se combine avec les bases, et aussi avec les acides énergiques. Lorsqu'il est anhydre, il est en poudre jaune; il forme un hydrate qui contient 3 équivalents ou 13,2 pour 100 d'eau; il est gélatineux. L'acide anhydre est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques. Par la calcination, il prend une teinte verte; les rayons solaires produisent le même effet : l'acide hydraté est à peine soluble à froid, 1,000 parties d'eau n'en dissolvent alors que 4 environ et 33,3 à l'ébullition.

L'acide tungstique se retire toujours du wolfram dont la composition, constante dans les éléments, varie dans leurs proportions. La composition moyenne donne :

Acide tungstique.	76
Protoxyde de fer.	17
Protoxyde de manganèse. . .	6
	99

Ce minéral accompagne ordinairement les minerais d'étain; et c'est sa présence à Vaury et à Saint-Léonard, aux environs de Limoges, ainsi qu'à Piriac, qui a fait entreprendre des recherches pour y trouver l'étain, qu'en effet on y rencontra. Pour en extraire l'acide tungstique, on le réduit en poudre et le traite par l'eau régale. On dissout ainsi le fer et le manganèse à l'état de chlorures; l'acide tungstique reste en poudre jaune, insoluble, qu'on lave et

Digitized by Google

sèche : dans cet état, il est insoluble dans les acides ; mais il se dissout facilement dans les alcalis caustiques, même dans l'ammoniaque : on se sert de cette propriété pour le séparer du quartz en poudre qui s'y trouve souvent ; on traite l'acide tungstique lavé par décantation par l'ammoniaque, qui le dissout et laisse le quartz ainsi que la portio nde minerai qui n'a pas été attaquée ; le tungstate d'ammoniaque cristallise en prismes qui, calcinés au contact de l'air, laissent l'acide tungstique pur.

OXYDE INTERMÉDIAIRE, W^2O^5.

Cet oxyde, qui peut être représenté par $WO^2 + WO^3$, s'obtient en réduisant partiellement l'acide tungstique au moyen d'une lame de zinc plongée dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui le recouvre. L'oxyde devient bleu : on l'obtient aussi par la voie sèche ; pour cela on introduit le tungstate d'ammoniaque dans un tube de verre fermé à la lampe à l'une de ses extrémités, et par un bouchon muni d'un tube à dégagement de gaz à l'autre pour éviter le contact de l'air qui le ferait passer à l'état d'acide tungstique, et l'on chauffe pour décomposer le sel.

SELS FORMÉS PAR LE TUNGSTÈNE.

On ne connaît pas de combinaisons salines formées par le tungstène comme base, qui aient quelque importance : ces sels sont ou insolubles ou décomposés par l'eau. Les sels dans lesquels le tungstène sert d'acide sont en général insolubles ; ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles, quand ils ne contiennent pas un excès d'acide. Les acides sulfureux et sulfhydrique, les sulfures alcalins, sont sans action sur les sels de tungstène. Quand on traite les tungstates solubles par un acide énergique, l'acide tungstique s'en sépare : c'est le procédé qui sert à les reconnaître par les propriétés de l'acide tungstique.

Cet acide, chauffé au chalumeau avec du phosphate de soude et d'ammoniaque, donne un verre jaune à la flamme oxydante, et du bleu le plus pur à la flamme de réduction : ces couleurs ne se montrent pas de même quand la matière que l'on essaye ainsi contient de la silice ou de l'alumine qui se dissolvent dans le globule vitreux ; on ne peut obtenir la couleur bleue qu'en ajoutant de l'é-

Digitized by Google

tain ; s'il y a de l'oxyde de fer, le globule vitreux, chauffé au feu de réduction, prend une teinte rouge de sang, et, si l'on ajoute de l'étain, une nuance verte qui varie selon le rapport des deux oxydes.

Les dissolutions de l'acide tungstique dans les acides puissants sont incolores : on connaît à peine ces combinaisons, si tant est que ce ne soit pas seulement des dissolutions.

CHLORURES DE TUNGSTÈNE.

On connaît deux combinaisons de tungstène avec le chlore : l'une, qui correspond à l'oxyde, a pour formule WCl^2, et s'obtient en traitant le tungstène par le gaz chlore sec ; la combinaison s'opère avec chaleur et lumière ; le chlorure se volatilise, et les vapeurs se condensent en aiguilles rouge foncé ; ce composé est fusible ; il entre en ébullition à une température élevée, en produisant des vapeurs d'un rouge plus intense que le rouge produit par les vapeurs nitreuses. L'eau décompose ce chlorure en faisant déposer de l'oxyde qui est d'un brun-violet : de l'acide chlorhydrique se forme en même temps ; il se dissout dans les alcalis caustiques ; la dissolution ammoniacale est jaune. Il est composé de :

Tungstène. . . .	57,23
Chlore.	42,77
	100,00

L'autre chlorure correspond à l'acide tungstique ; sa formule est WCl^3. Ce composé est d'un très-beau rouge ; il est très-fusible ; par le refroidissement, il forme de longs cristaux ; il est volatil ; les vapeurs se condensent en aiguilles transparentes ; sa vapeur est d'un rouge moins intense que celle de bichlorure, WCl^2 : il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se transforme en acide tungstique : mis en contact avec l'eau, il augmente de volume, s'échauffe, puis instantanément il se change en acides tungstique et chlorhydrique en produisant du bruit. Il est souvent mêlé d'un peu de bichlorure. Pour le préparer, on chauffe le persulfure de tungstène dans un courant de chlore sec. Il est composé de :

Tungstène. .	47,14
Chlore. . . .	52,86
	100,00

Digitized by Google

OXYCHLORURE DE TUNGSTÈNE OU ACIDE CHLOROTUNGSTIQUE.

Ce composé est blanc-jaunâtre, volatil sans fondre : il répand une odeur piquante ; ses vapeurs sont d'un jaune foncé ; l'eau le décompose en acides tungstique et chlorhydrique. Chauffé brusquement en vase clos, il donne des vapeurs de chlorure ; il reste de l'acide tungstique. Berzélius le représente par la formule $WCl^3 + 2\,WO^3$, il est plus probable qu'il est constitué comme l'acide chlorochromique, $W\frac{O^2}{Cl}$, qui représente réellement, $\frac{WCl^3 + 2\,WO^3}{3}$.

FLUORURE DE TUNGSTÈNE, WFl^3 = 149 ou 1907,4.

Le fluorure de tungstène n'a pas été obtenu anhydre : quand il est solide, il est jaune ou verdâtre, quelquefois bleuâtre ; il est soluble, la dissolution est incolore. Lorsqu'on l'a desséché autant que possible, on peut le chauffer à vase clos sans qu'il se décompose ; quand ce fluorure séché est traité par l'eau, il se décompose en donnant un dépôt blanc pulvérulent, qui est une combinaison d'acide tungstique et d'acide fluorhydrique ; l'eau retient en dissolution de l'acide hydrofluotungstique.

SULFURES DE TUNGSTÈNE.

Le soufre forme avec le tungstène deux combinaisons qui correspondent aux oxydes et acide tungstique. On obtient le bisulfure WS^2 = 127 par la décomposition du persulfure, qui, étant un sulfacide, est souvent nommé *acide sulfotungstique*, au moyen de la chaleur. C'est une poudre noire, que l'on prépare aussi en distillant au rouge un mélange de 1 partie d'acide tungstique et de 6 de sulfure de mercure recouvert de charbon pour prévenir l'action de l'air. Ce composé est une poudre noire, quelquefois bleuâtre, qui sous le brunissoir prend l'éclat métallique et la couleur de l'acier. Il est composé de :

Tungstène. . .	74,8
Soufre.	25,2
	100,0

Digitized by Google

PERSULFURE DE TUNGSTÈNE ou ACIDE SULFOTUNGSTIQUE, WS^3 = 143 ou 1788.

Ce sulfure est un sulfacide énergique : il est d'un brun rouge, quand il est humide, et devient noir par la dessiccation ; chauffé à vase clos, il se décompose en donnant pour résidu le sulfure précédent ; l'eau pure en dissout une assez grande quantité à + 100°, et se colore en jaune-brunâtre. Les alcalis caustiques le dissolvent. Ces dissolutions sont brun foncé ; les carbonates alcalins se dissolvent aussi à froid, sans qu'il y ait dégagement d'acide carbonique, quand on en met un excès, parce qu'il se produit un bicarbonate alcalin ; sa dissolution est brune. On obtient l'acide sulfotungstique en dissolvant l'acide tungstique dans un sulfure alcalin, et traitant ensuite la dissolution par un acide en excès qui précipite l'acide sulfotungstique : si on le fait bouillir avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, il prend une nuance qui tire sur le bleu ; il ne perd pas sa solubilité dans l'eau par cette opération. Il est composé de :

Tungstène. . .	66,43
Soufre.	33,57
	100,00

Les oxysels de tungstène sont formés plutôt par l'acide tungstique que par l'oxyde de tungstène ; on les obtient toujours en versant goutte à goutte une dissolution de tungstate de potasse et de soude dans l'acide, étendu d'un peu d'eau, avec lequel on veut combiner le tungstène ; on doit laisser l'acide en excès ; ils sont un peu solubles dans l'eau pure : on les connaît à peine, ainsi que nous l'avons déjà dit, et n'ont aucune importance.

SÉPARATION DU TUNGSTÈNE DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Le tungstène est facile à séparer des métaux précédemment étudiés, en raison de l'insolubilité de l'acide tungstique dans les acides étendus d'eau ; il faut cependant en excepter les oxydes d'étain et d'antimoine, qui resteraient mêlés avec l'acide tungstique, qui est le seul état sous lequel on doit doser le tungstène ; mais cet acide est soluble dans l'ammoniaque, qui ne dissout pas les oxydes d'étain ni d'antimoine. On se sert de ce seul procédé pour les séparer ; l'emploi des sulfures alcalins, qui serait bon pour séparer les autres métaux, ne pourrait servir pour ces deux derniers, dont les sulfures y sont égale-

Digitized by Google

ment solubles, tandis qu'ils peuvent être efficaces pour séparer le tungstène du manganèse, du fer, du zinc, du chrome, du nickel, du cobalt, du cuivre, du plomb et de l'argent.

TITANE, Ti = 25,2 ou 314,7.

Le titane ne se trouve dans la nature qu'à l'état de combinaison. Le minéral le plus riche en titane et le plus abondant est connu sous le nom de *rutile*, à cause de sa couleur; c'est de l'acide titanique presque pur. Les minéraux du titane appartiennent exclusivement aux terrains primitifs et volcaniques; on le trouve souvent combiné avec de l'oxyde de fer, et par suite dans les scories de hauts fourneaux, dans lesquelles on trouve quelquefois du titane métallique; c'est ainsi que, pour la première fois, on trouva ce métal pur en très-petits cristaux cubiques, d'un beau rouge clair, brillants, plus durs que le quartz, dans les démolitions du creuset d'un haut fourneau à Merthyr-Tedwill en 1822. La densité de ces cristaux est 5,3. Ce métal, découvert d'abord par W. Grégor, en Angleterre, dans un sable noir de Ménachan, sable qui est un fer titané qu'il nomma *ménachanite*, fut retrouvé depuis dans le rutile trois ans après, en 1794, par Klaproth, qui le nomma *titane*.

Le métal, obtenu à une haute température, est également inattaquable par les acides et l'eau régale, si ce n'est à la longue; il se dissout dans un mélange d'acide fluorhydrique et nitrique, et dans les alcalis. Pour séparer le titane des scories qui le contiennent et qui sont des masses composées de fonte, de laitier, etc., on broie le tout grossièrement; on traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le fer, le manganèse, et on laisse seulement le laitier et le silicium qui a pu être mis en liberté : on peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. On lave et triture la masse dans un mortier de bois, et l'on purifie par l'évaporation : si les cristaux ne sont pas complétement isolés par cette opération, on les mêle avec leur poids d'un mélange de carbonate de potasse et de soude; et l'on maintient en fusion tant qu'on voit de l'acide carbonique se dégager; on traite ensuite par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique pour dissoudre les oxydes métalliques qui avaient pu y rester; enfin on lave et sèche. Dans les laboratoires, on prépare le titane en mêlant l'acide titanique avec le sixième de son poids de noir de fumée calciné, dans un creuset très-réfractaire; on le recouvre de verre pilé, et

Digitized by Google

l'on chauffe au plus violent feu de forge, après avoir luté le couvercle : on ne l'obtient pas en culot, mais en masse cristalline d'un rouge de cuivre : lorsqu'on veut le réduire dans un creuset brasqué, sans le mêler avec du charbon, les parties en contact avec la brasque sont seules réduites et forment un enduit métallique autour de la masse. Le titane obtenu de cette manière ne s'oxyde pas sensiblement quand on le chauffe au rouge au contact de l'air.

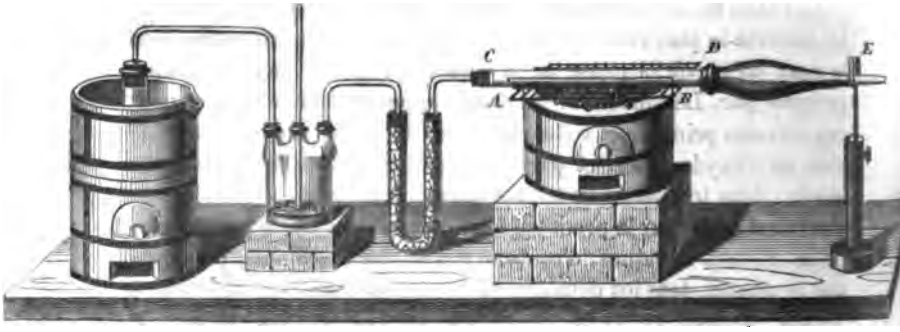


Fig. 277.

Le procédé qui donne le plus facilement le titane métallique a été trouvé par M. H. Rose ; il consiste à saturer de gaz ammoniac sec le perchlorure anhydre de titane placé dans un petit ballon, ou mieux dans un tube en verre vert qui résiste mieux à la chaleur et que l'on pose sur une lame de tôle courbée en demi-cylindre AB (fig. 277), d'un diamètre un peu plus grand que celui du tube CD, pour le soutenir en dessous. On ne chauffe que quand le chlorure est saturé d'ammoniaque et réduit en une poudre blanche : on place alors des charbons sous la grille, puis autour du tube, sans discontinuer le courant de gaz ; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, qui se réduit en vapeur et vient se condenser dans l'allonge DE. Il se dégage en même temps de l'hydrogène et du nitrogène : $Ti\,Cl^2 + 3\,NH^3 = Ti + 2\,N\,H^4\,Cl + N + H^2$. Lorsque l'opération est achevée, on enlève peu à peu le feu, et l'on continue le courant de gaz, jusqu'à parfait refroidissement. On trouve dans le tube le titane en paillettes cristallines d'un rouge pourpre ; le métal obtenu par ce procédé brûle vivement, quand on le chauffe au contact de l'air, et se change en acide titanique qui est en poudre blanche ; l'acide nitrique l'attaque aussi facilement.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU TITANE AVEC L'OXYGÈNE.

Le titane forme trois combinaisons avec l'oxygène, le protoxyde TiO, le sesquioxyde Ti^2O^3, l'acide titanique TiO^2. Cette dernière combinaison est la plus importante.

Le protoxyde TiO s'obtient en traitant l'acide titanique par la chaleur de la forge dans un creuset brasqué; la partie qui touche la brasque est la seule qui, ainsi qu'on l'a dit précédemment, se trouve réduite à l'état métallique; le reste est une poudre noire que l'on considère comme ce protoxyde; mais cela n'a pas été constaté d'une manière formelle; il devrait contenir 24,1 pour 100 d'oxygène, et l'on en trouve toujours une plus grande proportion.

Le sesquioxyde Ti^2O^3 peut s'obtenir par voie humide et par voie sèche. L'oxyde obtenu par voie humide ne peut être ni lavé ni conservé sans qu'il passe à l'état d'acide titanique : la même transformation se fait quand on veut le dessécher; on l'obtient en dissolvant l'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, dans un matras à fond plat : on y introduit ensuite une lame de fer ou de zinc, et l'on adapte au col un tube recourbé pour laisser dégager le gaz hydrogène produit par la réaction de l'excès de zinc sur l'eau acidulée.

La dissolution, qui était incolore, devient bientôt bleu-violet, puis pourpre, après quoi le sesquioxyde se dépose en poudre d'un violet foncé; on peut l'obtenir aussi en versant le sesquichlorure de titane dans un flacon contenant de l'ammoniaque en excès : on bouche le flacon, et le sesquioxyde hydraté se précipite en poudre brune, qui devient noire, puis blanche, si on la laisse en contact avec l'eau; enfin, l'oxyde se décolore et se change en acide titanique aux dépens de l'eau, car il se dégage de l'hydrogène. M. Bathie l'obtient par voie sèche en fondant l'acide titanique avec son poids de carbonate de soude sec et de soufre, et $\frac{1}{8}$ de son poids de charbon en poudre; on fait fondre le mélange dans un creuset de terre dont le couvercle est luté; il faut élever lentement la chaleur jusqu'au rouge blanc. Quand la masse est refroidie, on la pulvérise pour la traiter par l'eau qui dissout du sulfure de sodium, le sesquioxyde de titane reste avec un peu de sulfure de ce métal : l'oxyde ainsi obtenu peut être lavé et desséché; il est en poudre noirâtre, il se combine avec les acides, et donne des dissolutions rouges et violacées :

Digitized by Google

quand on le chauffe au contact de l'air, il se décolore et passe à l'état d'acide titanique. Il est composé de :

Titane. . . . . : .	67,74
Oxygène.	32,26
	100,00

ACIDE TITANIQUE, TiO^2 = 41,2 ou 514,7.

L'acide titanique se trouve presque pur dans la nature ; il constitue le rutile, dont nous avons déjà parlé. Ce minéral est cristallisé ordinairement en prismes dérivant d'un prisme droit quadrangulaire ; ils sont souvent cylindroïdes ; sa couleur est rouge-brun, brun-noirâtre, jaune : il est quelquefois transparent ; il raye le verre : sa densité est 4,25. Il constitue aussi le *brookite* et l'*anatase* : le brookite cristallise en prismes droits à base rhomboïdale et quelquefois hexagonale, rouge ou brunâtre ou orangé ; un peu moins dur que le rutile, il pèse 4,2 ; l'anatase cristallise en octaèdres aigus, à base carrée, bleu d'acier, brun-noirâtre, jaunâtre, très-éclatant, transparent ou translucide ; il raye le verre et pèse 3,8 : ces minéraux appartiennent exclusivement aux terrains primitifs. On le rencontre aussi combiné avec les oxydes de fer, de zirconium, d'yttrium, de cérium, etc. Ces différences de formes cristallines incompatibles, et de densité, font voir que cet acide affecte des états isomériques différents. M. H. Rose a constaté que la densité de l'acide titanique artificiel augmente quand on l'expose à des températures très-élevées, et que le même effet se produit quand on chauffe les cristaux d'anatase au rouge blanc. Maintenu longtemps à la température d'un four à porcelaine, l'acide préparé en décomposant le chlorure de titane par l'ammoniaque devient bleu, tandis que celui qui est produit par la décomposition du sulfate de titane reste blanc. Ces faits confirment l'opinion de plusieurs états isomériques de cet acide.

On retire presque toujours l'acide titanique du titane rutile ; on le réduit en poudre dont on sépare les parties les plus fines par lévigation ; on le mêle avec trois fois son poids de carbonate de potasse ; et l'on fond dans un creuset de platine ; puis on traite par l'eau pour dissoudre l'excès d'alcali, on reçoit sur un filtre le titanate acide qui ne s'est pas dissous ; on le lave pour le dissoudre ensuite

Digitized by Google

dans l'acide chlorhydrique; ce minéral contenant quelquefois de l'étain qui est mêlé naturellement au rutile : on introduit la dissolution acide, préalablement étendue d'eau, dans un flacon; on y fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz sulfhydrique; on bouche le flacon; et, après quelque temps de digestion, l'étain est entièrement précipité à l'état de sulfure, que l'on sépare en filtrant : la dissolution filtrée est reçue dans un flacon; on y verse un excès d'ammoniaque, puis du sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité qui était blanc se colore par la formation du sulfure de fer; on laisse déposer; on décante ensuite et verse de l'eau pour entraîner le sulfhydrate d'ammoniaque dont on a mis un excès; on décante de nouveau et remplace l'eau par une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. On bouche le flacon, et les sulfures de fer et de manganèse se transforment en peu de temps en hyposulfites qui se dissolvent; le précipité redevient alors incolore, si l'on a eu soin de mettre un excès d'acide sulfureux; ce qui est nécessaire pour arriver à une purification absolue. Le précipité doit être lavé sur un filtre. c'est l'acide titanique hydraté, gélatineux, qui se dissout dans les acides, mais ne forme cependant pas avec eux de combinaisons stables; car, si l'on étend d'eau et que l'on fasse bouillir, l'acide titanique se dépose presque entièrement; il est alors pulvérulent. Lorsqu'il est filtré et lavé, puis séché, si on le soumet à l'action de la chaleur, il devient incandescent pendant un instant; il ne peut plus alors se dissoudre dans les acides; mais, si on le fond avec de la potasse ou de la soude, il se combine avec elles et donne par le refroidissement une masse cristalline qui a la même apparence que les silicates obtenus de la même manière. Ce produit, mis en poudre et traité par l'eau, se décompose en un titanate acide insoluble, qui se dépose en poudre blanche; l'excès d'alcali est en dissolution et ne retient qu'une faible proportion d'acide titanique.

CARACTÈRES DES COMBINAISONS DU TITANE.

C'est principalement au moyen des caractères de l'acide titanique que l'on reconnaît ce métal. Cet acide ne peut être confondu qu'avec la zircone, mais cette base en diffère essentiellement par quelques caractères : lorsqu'on traite l'acide titanique et la zircone hydratés par l'acide sulfurique concentré, on les dissout tous les deux également; mais, lorsqu'on ajoute de l'eau et que l'on fait bouillir, la dissolution de l'acide titanique se décompose, tandis que le sul-

Digitized by Google

fate de zircone se maintient : l'acide titanique, chauffé au chalumeau, à la flamme oxydante, avec du borax ou du phosphate de soude et d'ammoniaque, donne un verre jaune si la proportion d'acide est un peu considérable, incolore si elle est faible. Si l'on chauffe ensuite à la flamme intérieure, le globule vitreux prend une nuance pourpre dont l'intensité varie selon la quantité de cet acide : la couleur du globule est quelquefois bleue. Cet accident arrive toutes les fois que l'action du feu de réduction n'a pas été maintenue avec assez de soin; ces caractères du chalumeau suffisent pour distinguer ces deux métaux quand ils sont séparés; mais, lorsqu'ils sont réunis comme dans un minéral nommé *æchynite*, ainsi que dans le *polymignite* qui sont des titanates complexes de zirconium, cérium, yttrium, fer, etc., ils ne suffisent plus : on ne peut les séparer par les carbonates alcalins, qui dissolvent également l'acide titanique et la zircone; il faut de toute nécessité transformer en sulfate et décomposer par l'eau et l'ébullition, comme nous l'avons dit. Les dissolutions de titane diffèrent en outre de celles de zircone en ce qu'elles sont précipitées en brun par le ferrocyanure de potassium, qui n'agit pas sur celles de zircone. Cette précipitation n'a cependant pas lieu si les deux métaux sont réunis. L'acide stannique peut être confondu avec l'acide titanique; mais au chalumeau l'étain ne donne pas de coloration; et, si l'on chauffe sur un charbon et que l'on ajoute un carbonate alcalin, on obtient de l'étain métallique, si c'est de l'acide stannique, et par le métal, si c'est de l'acide titanique. Les dissolutions de titane sont d'un rouge assez beau et assez foncé pour que Vauquelin ait eu l'idée de teindre les bois par ce procédé.

SESQUICHLORURE DE TITANE, $Ti^2Cl^3 = 106,5$ ou 1959.

Le sesquichlorure de titane anhydre cristallise par sublimation en paillettes d'un violet foncé; il est déliquescent et ne peut être conservé que dans des flacons parfaitement secs et hermétiquement bouchés. Il est soluble dans l'eau, sans décomposition; la dissolution est d'un rouge foncé. Ce composé est un des agents de réduction les plus énergiques; car, mis en contact avec l'acide sulfureux, il en sépare le soufre; il ramène les dissolutions de cuivre, de fer, au minimum; il réduit à l'état métallique les combinaisons du mercure, de l'argent, de l'or. On obtient ce beau produit en faisant

Digitized by Google

passer du gaz hydrogène sec, à la température de + 100°, à travers du bichlorure de titane placé dans un petit ballon, C (*fig.* 278),

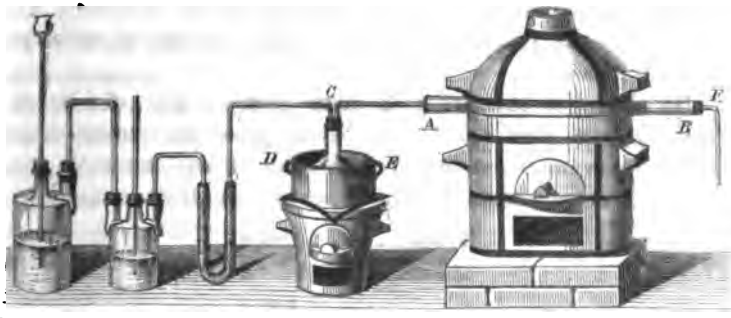


Fig. 278.

chauffé par le bain-marie DE, de là dans un tube de porcelaine AB, chauffé au rouge ; à cette température l'hydrogène forme de l'acide chlorhydrique en s'unissant à une partie du chlore du bichlorure : $2\,TiCl^2 + H = Ti^2Cl^3 + HCl$. Le sesquichlorure produit se condense dans les parties froides du tube, auquel on adapte un tube à angle droit F. Il est composé de :

Titane.	47,32
Chlore.	52,68
	100,00

BICHLORURE DE TITANE, $TiCl^2$ = 96,2 ou 1201,1.

Ce chlorure peut être obtenu anhydre et hydraté ; le chlorure anhydre est un liquide incolore qui répand dans l'air des fumées abondantes, comme le perchlorure d'étain, auquel il ressemble : sa densité est 1,76; il bout à + 135°; la densité de sa vapeur est 6,836; il absorbe rapidement l'eau atmosphérique, et forme alors une masse cristallisée, qui est le chlorure hydraté; lorsqu'on le met directement en contact avec l'eau, la combinaison s'opère avec un tel développement de chaleur, et si instantanément, que la matière est projetée de tous côtés : pour le dissoudre dans l'eau, il faut laisser absorber l'eau atmosphérique jusqu'à ce qu'il en soit saturé et n'ajouter qu'une quantité d'eau peu considérable ; si l'on ajoute beaucoup d'eau, il se décompose surtout en soumettant la liqueur à l'ébullition : le titane passe à l'état d'acide titanique, le chlore à

Digitized by Google

l'état d'acide chlorhydrique; l'acide titanique qui résulte de cette réaction résiste fortement à l'action des acides, tandis que l'acide stannique résultant de la même réaction sur le bichlorure d'étain se dissout facilement dans les acides nitrique et sulfurique étendus d'eau.

On obtient ce chlorure de la même manière que celui de silicium (*fig.* 98, page 390, t. I), en faisant passer un courant de gaz chlore sec à travers un tube de porcelaine ou une cornue de grès, sur un mélange d'acide titanique et de charbon Il est composé de :

Titane.	26,2
Chlore.	73,8
	100,0

La composition du sesquioxyde de titane et celle de l'acide titanique ont été déduites de celles du sesqui et du bichlorure de métal.

Le bichlorure de titane, ainsi qu'on l'a vu, peut absorber le gaz ammoniac sec et produire une poudre blanche qui, chauffée dans un courant de ce même gaz, donne du titane métallique, M. H. Rose a déduit de l'analyse de ce composé blanc et pulvérulent la formule suivante, qui le représente : $TiCl^2$, 2 NH^3.

Le même chimiste, en mêlant seulement le bichlorure de titane avec du chlorure de soufre, et en exposant pendant longtemps ce mélange à un froid considérable, a obtenu un corps cristallisé qui fume à l'air, se dissout dans l'eau, dans laquelle il se change à la longue en acides chlorhydrique, sulfurique et hyposulfureux, tandis que de l'acide titanique se dépose.

Le bichlorure de titane absorbe une assez grande proportion de gaz hydrogène phosphoré, devient bientôt jaune et d'une consistance de miel, puis enfin se change en une poudre brune, qui répand des fumées à l'air : ce produit soumis à la distillation se décompose en petite quantité en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène phosphoré, qui se dégagent, et du titane métallique qui reste. On obtient un produit sublimé jaune-citron, dont la formule, d'après l'analyse de M. H. Rose, est représentée par la formule PH^4Cl, 3 $TiCl^2$. On n'a pas pu isoler le produit PH^4Cl, qui serait l'analogue du chlorhydrate d'ammoniaque; il se dédouble, quand il se sépare, en acide chlorhydrique HCl, en hydrogène phosphoré PH^3.

Il est très-probable que l'hydrogène arséniqué donnerait un produit du même genre.

Digitized by Google

FLUORURE DE TITANE, $TiFl^2$ = 61,2 ou 794,3.

On peut obtenir le fluorure anhydre en distillant un mélange d'acide titanique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique monohydraté dans un cornue de platine; c'est un liquide incolore, très-fumant; on l'obtient hydraté en dissolvant l'acide titanique dans l'acide fluorhydrique. Cette dissolution, évaporée en consistance sirupeuse, donne des cristaux de fluorure hydraté; ce sel, dissous dans l'eau, se décompose en oxyfluorure qui se dépose, et en acide hydrofluotitanique qui reste en dissolution et peut se combiner avec les bases, comme l'acide hydrofluosilicique.

SULFURE DE TITANE, TiS^2 = 57,2 ou 714,7.

Ce sulfure, qui correspond à l'acide titanique, se présente en grumeaux verts ou en écailles d'un jaune d'or ressemblant beaucoup à l'or musif ou bisulfure d'étain, selon le procédé au moyen duquel on le prépare. M. H. Rose, qui l'a découvert, l'a obtenu en faisant passer un courant de vapeur de sulfure de carbone sur de l'acide titanique chauffé au rouge-blanc dans un tube de porcelaine. Si l'on ne maintenait pas la température à ce degré, la réaction ne s'opérerait pas : le sulfure obtenu par ce procédé est vert : mais, quand on le triture, il prend une teinte jaune foncé; il est onctueux comme le graphite, et peut former des enduits d'un éclat métallique, comme l'or musif. On l'obtient plus facilement en traitant le bichlorure d'étain par l'hydrogène sulfuré, comme on le traite par l'hydrogène pour obtenir le sesquichlorure au moyen du même appareil (*fig.* 278, page 231). Dans ce cas, le sulfure que l'on obtient est sous forme d'écailles d'un beau jaune ayant l'éclat métallique. Ce composé, chauffé au rouge au contact de l'air, se grille facilement en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide titanique; l'acide chlorhydrique concentré en dégage de l'acide sulfhydrique; les autres acides l'attaquent difficilement, mais l'eau régale oxyde en même temps le soufre et le titane. Les alcalis caustiques le transforment en titanate acide insoluble et en sulfure alcalin. Le sulfure de titane n'est pas soluble dans les sulfures alcalins : ce n'est donc pas un sulfacide, quoique sa com-

Digitized by Google

position corresponde à celle de l'acide titanique, puisqu'il ne se combine pas avec les sulfobases. Il est composé de :

Titane.	44,1
Soufre.	55,9
	100,0

SULFATE DE TITANE.

Quand on traite l'acide titanique par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, qu'on l'abandonne sous une cloche avec de la chaux pour évaporer l'eau autant que possible, et qu'ensuite on chauffe seulement à la température nécessaire pour volatiliser l'excès d'acide sulfurique, il reste une masse d'apparence saline, qui a pour formule $TiO^2, 2SO^3$. Lorsqu'on y ajoute un peu d'eau, la masse se dissout à la longue : si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau et que l'on fasse bouillir pendant quelque temps, l'acide titanique se dépose en entier.

SÉPARATION DU TITANE DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Les diverses réactions que nous avons citées et les caractères des combinaisons de ce métal montrent qu'il est assez facile de le séparer d'eux tous, excepté de la zircone. Ainsi on peut le séparer de presque tous les métaux précédents en raison : 1° de l'insolubilité de l'acide titanique dans les acides, quand il a été calciné ; 2° de la non-précipitation par l'acide sulfhydrique dans les dissolutions de titane acidifiées par l'acide chlorhydrique pour le séparer du cadmium, de l'étain, de l'antimoine, du plomb, du cuivre, du bismuth, du mercure, de l'argent ; 3° de son insolubilité dans les sulfhydrates alcalins pour le séparer du tungstène ; 4° enfin, de la volatilité de son bichlorure.

MOLYBDÈNE, Mo = 47,8 ou 598,5.

Le molybdène ne se trouve pas dans la nature à l'état métallique ; c'est sous forme de sulfure qui avait été longtemps confondu avec le graphite ; c'est dans ce minéral que Scheele le découvrit en 1778 ; il lui donna le nom de *molybdène* du mot grec par lequel on désigne le graphite : on le trouve aussi à l'état de molybdate de plomb. Ce métal est blanc d'argent mat ; sa densité est 8,62, quand il a été

Digitized by Google

fondu; il est très-difficile de l'obtenir ainsi, ce métal étant des plus réfractaires; il est assez malléable : on peut cependant le casser; sa cassure est compacte; il ne s'altère pas dans cet état au contact de l'air, lorsqu'il est en poudre, tel qu'on l'obtient en réduisant l'acide tungstique au rouge par l'hydrogène, il s'altère à la longue et se change en oxyde brun. Lorsqu'on le chauffe à vase ouvert, il passe d'abord à l'état d'oxyde brun, ou protoxye : si l'on élève la température, il devient bleu ou bioxyde; enfin, si l'on chauffe jusqu'au rouge vif, il brûle en donnant des fumées qui produisent à la surface de l'acide molybdique cristallisé. L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés le dissolvent; l'acide sulfurique étendu d'eau, les acides chlorhydrique et fluorhydrique sont sans action sur lui; l'eau régale le dissout rapidement.

On réduit facilement le molybdène en chauffant un de ses oxydes quelconque dans un courant de gaz hydrogène ou dans un creuset brasqué : dans ce dernier cas, en élevant la chaleur à la plus haute température d'une forge, on obtient le métal en grains fondus.

COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le molybdène produit trois combinaisons oxygénées : un protoxyde MoO, un bioxyde MoO^2, qui tous deux sont des bases et peuvent produire des sels, enfin l'acide molybdique MoO^3.

PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE, $MoO = 55,8$ ou $98,5$.

Cet oxyde est noir quand il est hydraté ou anhydre; il absorbe l'oxygène avec une grande rapidité quand il est hydraté; on l'obtient ainsi en dissolvant un molybdate alcalin, et en y versant assez d'acide chlorhydrique pour redissoudre le précipité d'acide molybdique; on y plonge une lame de zinc : la liqueur devient bleue, puis rouge et enfin noire; elle contient alors en dissolution du chlorure de zinc et du protochlorure de molybdène : puis on y verse une dissolution de potasse ou de l'ammoniaque goutte à goutte; il se forme un précipité noir, floconneux, qui est l'hydrate de protoxyde; on cesse d'ajouter l'alcali quand la liqueur est décolorée ou plutôt presque décolorée, pour éviter de précipiter de l'oxyde de zinc qui adhère fortement au protoxyde de molybdène; on le lave avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de

Digitized by Google

zinc qui peut avoir été entraîné, puis avec de l'eau distillée; on le comprime et on le sèche dans le vide; il est très-difficile d'éviter dans ce cas une suroxydation. Il est plus facile de le conserver en l'obtenant par le traitement de l'acide molybdique fondu ou cristallisé, recouvert seulement d'acide chlorhydrique, sans y être dissous, par une lame de zinc; l'oxyde de molybdène conserve la forme de l'acide; quoiqu'il soit noir, il paraît jaune foncé par réflexion au soleil. Lorsqu'on veut dessécher l'hydrate sans qu'il se suroxyde, il faut le chauffer dans le vide; quand il a perdu son eau, si l'on élève sa température au rouge naissant, il devient incandescent avec scintillation et déflagration; il est alors d'un noir luisant et n'est plus susceptible de se dissoudre dans les acides. La dissolution de l'oxyde hydraté dans les acides est noire, d'une saveur astringente; quand il a été obtenu en le précipitant par les alcalis et qu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle en s'enflammant et passe à l'état de bioxyde; il s'oxyde dans les mêmes circonstances quand il a été précipité par le zinc, mais il n'y a pas apparence de combustion : l'hydrate est soluble dans le carbonate d'ammoniaque; mais il est insoluble dans la potasse, la soude et leurs carbonates. Cette solubilité dans le carbonate d'ammoniaque offre un moyen de le séparer de quelques métaux; on retire ensuite l'oxyde de molybdène en faisant bouillir la dissolution qui laisse volatiliser le carbonate alcalin et déposer l'oxyde. Il est composé de :

Molybdène.	85,67
Oxygène.	14,33
	100,00

BIOXYDE DE MOLYBDÈNE, MoO^2 = 63,8 ou 798,5.

Cet oxyde anhydre est brun-rouge; hydraté, il est d'une couleur rouge qui ressemble tellement à l'hydrate de sesquioxyde de fer qu'il serait impossible de les distinguer à la simple vue. Cet hydrate est soluble dans l'eau pure; c'est pourquoi, lorsqu'on le prépare en traitant une de ses combinaisons avec les acides par un alcali, le précipité ocreux qui se produit se redissout jusqu'à ce que la dissolution soit assez chargée du nouveau sel que l'on forme, pour qu'il se précipite définitivement : lorsqu'on le reçoit sur un filtre, on ne peut donc le laver avec de l'eau distillée, qui le dissout en se colorant en jaune, mais avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'alcool : pour le sécher, il faut opérer dans

Digitized by Google

le vide sec; à froid, quoique sec en apparence, il retient de l'eau en combinaison; il est alors presque noir, et ne peut plus se dissoudre dans l'eau; pour le rendre anhydre, il faut le chauffer dans le vide.

L'hydrate de bioxyde, en dissolution dans l'eau, rougit le papier de tournesol; il n'agit pas cependant comme un acide, car il ne se combine pas avec les alcalis caustiques, et ne peut se dissoudre dans ces réactifs, quoiqu'il se dissolve en petite quantité dans les carbonates alcalins : la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque le laisse déposer entièrement par l'ébullition : dans ce cas, l'hydrate est d'un rouge plus jaunâtre; la dissolution qui est opérée par les carbonates de potasse ou de soude n'en laisse déposer qu'une partie dans le même cas. Cet hydrate est plus soluble dans les bicarbonates; cependant on ne peut penser qu'il y ait production d'un carbonate double, car cet oxyde de molybdène ne se combine pas, quand il est seul, avec l'acide carbonique. Ces dissolutions dans les carbonates alcalins, qui sont jaunes, lorsqu'elles sont exposées à l'air, absorbent lentement l'oxygène, qui les change en molybdates incolores.

Pour obtenir le bioxyde par voie sèche, on fait un mélange de molybdate de soude et de sel ammoniac, mélange que l'on chauffe vivement jusqu'au rouge dans un creuset de platine : on continue à chauffer tant qu'il se dégage des vapeurs de sel ammoniac, puis on retire du feu; et, quand la masse fondue est refroidie, on la traite par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est formé; il reste alors une poudre noire, qui est le bioxyde : dans cet état, il est insoluble dans les acides; cependant, en le laissant en digestion dans de l'acide sulfurique concentré ou dans une dissolution de bitartrate de potasse, on en dissout une petite proportion. L'oxyde ainsi obtenu est ordinairement mêlé avec un peu d'acide molybdique, qui a échappé à l'action réductive de l'ammoniaque; par cette raison, le résidu lavé est traité par une dissolution de potasse ou de soude caustiques, qui dissout l'acide et laisse le bioxyde pur, en poudre noire; après avoir été séchée, cette poudre est brune, et paraît pourpre et brillante au soleil. Cet oxyde forme avec les acides des composés jaunes-rougeâtres quand il sont hydratés, et presque noirs quand ils sont anhydres. Il est composé de :

Molybdène.	74,92
Oxygène.	25,08
	100,00

Digitized by Google

ACIDE MOLYBDIQUE, MoO^3 = 71,8 ou 898,5.

L'acide molybdique se trouve dans la nature, et forme quelquefois un enduit blanc à la surface du sulfure du molybdène, plus souvent à l'état de combinaison avec l'oxyde de plomb : ce minéral rare est jaune de miel, presque toujours cristallisé en octaèdres, souvent assez tronqués pour paraître tabulaires, quelquefois en prismes carrés très-courts : on l'a trouvé en Carinthie, en Saxe, en Transylvanie, en Écosse, aux États-Unis à Northampton, à Zimapan au Mexique. Il est composé de :

Oxyde de plomb. . . .	65
Acide molybdique. . .	35

Celui du Mexique est plus complexe ; il contient :

Molybdate de plomb.	57,4
Carbonate de plomb.	18,0
Chlorure de plomb.	7,0
Phosphate de plomb	5,0
Chromate ou vanadate de plomb.	4,0
Gangue.	8,6
	100,0

L'acide molybdique est solide, blanc : il fond lorsqu'on le chauffe un peu fortement ; au rouge-cerise, il produit des fumées blanches dues à sa volatilisation ; si c'est à vase ouvert, la masse fondue est jaune : lorsqu'il est solidifié, il présente une apparence cristalline et est jaune-paille : en faisant passer un courant d'air à sa surface, quand il est fondu dans un creuset de platine, la volatilisation est plus forte, et les vapeurs en se condensant produisent des paillettes cristallines incolores. L'acide qui n'a pas été calciné est un peu soluble dans l'eau, qui n'en prend que $\frac{1}{170}$ de son poids ; il est aussi soluble dans ce cas dans les acides, et produit alors des composés dans lesquels l'acide molybdique semble se comporter comme une base. Lorsqu'il a été fondu, il est insoluble dans les acides ; et cependant il se dissout dans une dissolution bouillante de bitartrate de potasse. L'acide molybdique se combine avec les bases et produit des molybdates à deux degrés de combinaison, des molybdates neutres et des bimolybdates.

On obtient cet acide par plusieurs procédés ; en grillant le sulfure de molybdène naturel à une température peu élevée, tant qu'il y a

Digitized by Google

formation d'acide sulfureux, il reste de l'acide molybdique impur que l'on dissout dans l'ammoniaque; on filtre le molybdate d'ammoniaque produit, on le fait bouillir, puis on filtre de nouveau pour séparer quelques matières étrangères qui se déposent pendant l'ébullition : la liqueur filtrée est alors évaporée pour la concentrer; on y ajoute un peu d'ammoniaque, et le sel cristallise; pour en retirer l'acide molybdique, on calcine les cristaux au contact de l'air.

Il est préférable de traiter le sulfure par l'acide nitrique fumant ou par l'eau régale, qui produisent de l'acide sulfurique et de l'acide molybdique; au moyen de la chaleur on chasse l'acide sulfurique, puis on dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque pour opérer comme on a dit plus haut, ou bien en décomposant le molybdate par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide molybdique.

L'acide molybdique est composé de :

Molybdène. . .	66,57
Oxygène. . . .	33,43
	100,00

L'acide molybdique en dissolution dans l'acide chlorhydrique, traité par une lame de zinc pour obtenir le protoxyde de molybdène, donne, après quelque temps de réaction, une liqueur bleue. Si on arrête la réaction à ce moment, et que l'on précipite par l'ammoniaque, la liqueur décantée ou filtrée, on obtient un précipité bleu, qui est un oxyde salin, composé de 1 équivalent de bioxyde et de 4 d'acide molybdique, $MoO^2, 4\,MoO^3$; c'est-à-dire que, considéré comme un sel, c'est un bimolybdate. Il est très-soluble dans l'eau pure, d'où on le précipite en faisant dissoudre du sel ammoniac; ce qui explique sa précipitation dans la réaction au moyen de laquelle on l'obtient : ce composé ne se suroxyde pas sensiblement au contact de l'air; sa couleur est d'un beau bleu d'indigo : on le nomme quelquefois *indigo minéral;* lorsqu'on le dessèche dans le vide, il devient bleu-brunâtre, et n'est plus soluble dans l'eau; sa dissolution aqueuse rougit la teinture de tournesol; sa saveur est astringente et très-faiblement acide. Ce composé se dissout dans les acides et forme alors des combinaisons d'un beau bleu foncé, qui se détruit à l'air, surtout quand on chauffe : traité par les alcalis, il se décolore rapidement en se changeant en acide molybdique. On a proposé de l'employer en teinture en employant un mordant d'étain à l'état de protochlorure qui réduit l'acide molybdène à l'état oxyde salin bleu, qui est fixé sur la laine et la soie par ce mordant. Cette

Digitized by Google

couleur, très-b e et très-solide, n'est pas employée jusqu'ici, à cause de la rareté des minéraux qui contiennent du molybdène.

MOLYBDATES.

Les molybdates alcalins sont solubles à l'état de molybdates neutres et de bimolybdates : les premiers s'obtiennent en faisant bouillir l'acide molybdique avec un excès d'alcali, les bimolybdates en employant, au contraire, un excès d'alcali caustique ou carbonaté. Les réactions dont nous avons parlé en traitant des diverses combinaisons oxygénées formées par ce métal suffisent pour le caractériser et montrer en même temps les moyens faciles qu'ils offrent pour le séparer des autres métaux.

Les sels formés par le protoxyde de molybdène sont noirs ou pourprés; ils ont une saveur astringente; ils ne se suroxydent pas facilement à l'air, même quand on les évapore. Lorsqu'on y ajoute un excès d'acide, ils deviennent d'une couleur pourpre foncé : leurs dissolutions sont précipitées en noir par l'ammoniaque, en brun foncé par le ferrocyanure de potassium; le précipité est soluble dans un excès du réactif.

Les sels de bioxyde sont noirs quand ils sont anhydres, rouges quand ils sont hydratés ; ils ont une saveur astringente, puis métallique; l'ammoniaque et les autres alcalis les précipitent en rouge ocreux de leurs dissolutions; le ferrocyanure de potassium y produit un précipité brun foncé, insoluble dans un excès du réactif. La noix de galle donne un précipité orangé-brunâtre; traitées par une lame de zinc, leurs dissolutions noircissent, et donnent un dépôt noir quand l'acide a été entièrement neutralisé.

Les dissolutions de l'acide molybdique dans les acides sont précipitées en blanc par les alcalis; traitées par une lame de zinc, elles deviennent d'un beau bleu, puis noires, et enfin laissent déposer du protoxyde noir. Le ferrocyanure de potassium y produit un précipité rouge-brun clair, soluble en rouge dans un excès du réactif.

NITRATES DE MOLYBDÈNE.

L'hydrate de protoxyde se dissout dans l'acide nitrique ; la dissolution est noire : on peut obtenir un sel basique ; l'hydrate de bioxyde se dissout de même et forme aussi un sel basique, si l'on met un excès d'oxyde. Ces deux nitrates ne tardent pas à se décolorer, les oxydes se changeant en acide molybdique.

Digitized by Google

CHLORURES DE MOLYBDÈNE.

Ces chlorures correspondent aux combinaisons oxygénées.

Le protochlorure MoCl est d'un brun-rouge foncé : lorsqu'on évapore la dissolution, il se prend en masse noire visqueuse qui, par le refroidissement, se gerce et se fend ; il ne perd pas sa solubilité par la dessiccation qui n'est pas absolue ; si on le chauffe dans le vide pour l'obtenir anhydre, il reste une poudre noire ; et il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique que l'on doit absorber sous la cloche, en même temps que l'eau, par du carbonate de potasse sec, ou par de la chaux : le composé noir qui reste est un oxychlorure. On obtient le chlorure en dissolvant l'hydrate de protoxyde dans l'acide chlorhydrique. Il est composé de :

Molybdène. .	57,38
Chlore. . . .	42,62
	100,00

Le bichlorure $MoCl^2$ est un corps cristallin ressemblant un peu à l'iode ; il est facilement fusible et volatil ; il fume à l'air, dont il absorbe l'humidité qui le liquéfie : cette dissolution, qui est noire au premier moment, passe successivement au vert, au rouge, puis au jaune, à mesure que la quantité d'eau absorbée augmente. Le chlorure solide, conservé dans un grand flacon plein d'air sec, en absorbe l'oxygène et produit un composé qui se sublime et est blanc. C'est un oxychlorure de la formule $MoCl^3$, 2 MoO^3, qui se produit aussi quand on fait passer un courant de gaz chlore sec sur de l'acide molybdique anhydre, il est infusible, volatil, insoluble dans l'eau et l'alcool ; sa saveur est astringente, puis un peu acide.

Le bichlorure s'obtient en faisant passer du gaz chlore sec sur le molybdène chauffé au rouge ; le chlore n'agit pas à froid. Il est composé de :

Molybdène. .	40,23
Chlore. . . .	59,77
	100,00

Le perchlorure de molybdène, $MoCl^3$, est une matière blanche, soluble dans l'eau, sans décomposition ; on l'obtient en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique en excès : la dissolution est incolore ; en l'évaporant par la chaleur, on élimine l'excès d'acide et l'eau : il reste la masse blanche ; il ne faut pas chauffer

Digitized by Google

trop fortement, parce qu'une partie du chlorure se décomposerait en acide chlorhydrique et en acide molybdique qui ne se dissoudrait pas. Il est composé de :

Molybdène. . .	30,9
Chlore.	69,1
	100,0

L'iode produit avec le molybdène une combinaison, la seule connue jusqu'ici, qui a pour formule MoI^2; elle est cristallisable : les cristaux sont brums par réflexion et rouges par réfraction; leur dissolution est rouge; on l'obtient en traitant l'hydrate de bioxyde par l'acide iodhydrique, puis abandonnant à l'évaporation spontanée.

FLUORURES DE MOLYBDÈNE.

Ils correspondent, comme les chlorures, aux trois combinaisons oxygénées, et ont ainsi pour formules : $MoFl$, $MoFl^2$, enfin $MoFl^3$. Ils se préparent tous en traitant par l'acide fluorhydrique les oxydes ou l'acide hydratés ; le protofluorure est pourpre, soluble dans l'eau, s'il n'a pas été chauffé fortement. Le bifluorure est rouge, et devient presque incolore quand on y ajoute un grand excès d'acide : lorsqu'il est aussi neutre que possible, il bleuit facilement à l'air; lorsqu'on le dessèche, il devient noir et a l'apparence cristalline; si on le chauffe un peu fortement, il se décompose d'autant plus que la température est plus élevée et plus longtemps continuée, et laisse du bioxyde anhydre, quand on le traite par l'eau. Le perfluorure desséché est une masse jaunâtre, qui devient verte, puis bleue par les corps oxydants : sa dissolution aqueuse est incolore : lorsqu'il a été desséché, il n'est plus soluble dans l'eau.

SULFURES DE MOLYBDÈNE.

Ils correspondent de même aux combinaisons oxygénées. Le seul qui présente de l'intérêt est celui que l'on trouve dans la nature et qui correspond au bioxyde; sa formule est MoS^2. C'est un minéral qui est peu fréquent et peu abondant; on le trouve ordinairement dans le granit : il accompagne souvent les minerais d'étain, le wolfram, etc.

Digitized by Google

SULFATE DE MOLYBDÈNE.

L'acide sulfurique se combine avec les oxydes de molybdène et avec l'acide molybdique ; ces combinaisons sont en général décomposées par l'eau, quand on veut dissoudre ces sels desséchés et cristallisés : celui de protoxyde est noir ; celui de bioxyde est rouge quand il est en dissolution, noir quand il est sec. La combinaison produite par l'acide molybdique est jaune en dissolution, et jaune-citron quand elle est sèche.

TANTALE DE COLOMBIUM, Ta = 92 ou 1149.

Ce métal, découvert en 1802, par M. Ekeberg dans un minéral qu'il nomma *tantalite*, fut trouvé depuis par M. Hatchett dans un minéral de la Colombie ; il lui avait donné le nom de *Colombium*. Wollaston, en comparant ces deux métaux, vit qu'ils étaient identiques. Le nom de *tantale* a été plus généralement admis ; il ne se trouve jamais à l'état de liberté, mais à l'état de combinaison dans des minéraux provenant en général de la Suède et accompagné de beaucoup d'autres métaux dont quelques-uns ne sont découverts que depuis quelques années et n'offrent réellement aucune importance, mais que nous ne pouvons cependant pas manquer de nommer : on y trouve trois métaux nouveaux, qui l'accompagnent toujours, auxquels on a donné les noms de la même famille ; ce sont : le *niobium*, le *pelopium* et l'*ilmenium*, qui se trouvent réunis dans le *tantalite* et *l'yttrotantalite*. Le tantalite, qui a été trouvé disséminé dans un granit à Kimito en Finlande, est noirâtre, luisant, à cassure conchoïde, il possède un éclat un peu métallique ; il raye difficilement le verre ; sa densité est 7,9 : c'est un tantalate de fer et de manganèse, qui est composé de :

	KIMITO.		BOHEMMAÏS.
Oxyde de tantale.	83	68	75
Protoxyde de manganèse. . .	10	7	5
Protoxyde de fer.	4	10	17
Oxyde d'étain.	0	8	0
Chaux.	0	1	1
Acide tungstique.	0	6	0
Gangue.	3	0	2
	100	100	100

Digitized by Google

L'yttrotantalite et le fergusonite sont des tantalates d'yttria. Le fergusonite est en petites masses cristallines ; on les a souvent confondus ensemble, quoique leur composition soit réellement différente, comme le montrent les analyses suivantes :

	YTTROTANTALITE.		FERGUSONITE.
Acide tantalique. . .	57		48
Yttria.	20		42
Chaux.	6	oxyde de cuivre.	5
Oxyde de fer.	3		traces.
Oxyde d'urane. . . .	1		
Acide tungstique. . .	8	zircone.	3
Oxyde d'étain. . . .	traces.		1
Eau.	5		0
	100		99

Ces analyses ne donnent qu'une idée générale de la composition de ces minéraux, dans lesquels les composants accessoires varient dans les proportions, est à remarquer que le zircone remplace l'acide tungstique, avec lequel il a tant de rapports, et l'oxyde de cuivre, la chaux, comme dans les phosphates naturels d'uranium. De plus, tout ce qui est indiqué comme oxyde de tantale ou oxyde tantalique est en réalité un mélange de combinaisons oxygénées des quatre métaux, tantale, niobium, pelopium et ilmenium. Les caractères distinctifs de ces divers métaux ne sont pas encore connus d'une manière complète, et ce que nous disons du tantale et de ses composés se rapporte réellement aux quatre métaux réunis : nous n'y attachons d'ailleurs aucune importance, ces métaux, extrêmement rares, n'étant susceptibles d'aucune application et n'offrant d'intérêt que par rapport à des recherches analytiques délicates dont nous n'avons pas à nous préoccuper pour l'instant.

Le tantale ne peut pas être obtenu en essayant de réduire l'oxyde par l'hydrogène ni même le charbon dans un creuset brasqué, si ce n'est dans les parties immédiatement en contact avec la brasque, où il forme une croûte jaunâtre d'un aspect métallique et qui conduit l'électricité : frotté avec le brunissoir, il prend plus d'éclat et une couleur gris de fer, comme celui que l'on obtient en réduisant le fluorure double de tantale et de potassium par le potassium. Par ce dernier procédé, le métal qui reste, après avoir dissous le fluorure de potassium, est en poudre noire, et prend une couleur gris de fer sous le brunissoir ; mais il est à remarquer que

Digitized by Google

celui-ci ne conduit pas l'électricité; ce qui pourrait faire supposer que la réduction n'est pas absolue ou que ce métal affecte deux états isomériques dans lesquels ses propriétés, ainsi que celles de ses combinaisons, sont différentes : il n'est pas altérable à l'air à la température ordinaire; mais, au rouge, il brûle vivement sans produire de flamme. Les acides et l'eau régale sont presque sans action sur lui, même à l'ébullition; l'acide fluorhydrique seul le dissout avec dégagement de gaz hydrogène. Les alcalis sont sans action par voie humide; mais, si l'on fond de la potasse ou de la soude caustiques avec le tantale en poudre, l'eau se décompose; il en absorbe l'oxygène.

OXYDE DE TANTALE, TaO.

On obtient ce composé en chauffant l'acide tantalique dans un creuset brasqué; réduit en poudre fine, il est d'un brun foncé; il est assez dur pour rayer le verre : chauffé au rouge au contact de l'air, il brûle et se change en acide tantalique; il est complétement insoluble dans tous les acides, y compris l'acide fluorhydrique, quand bien même on y ajoute de l'acide nitrique : fondu avec la potasse ou la soude, il se change en acide tantalique. Il est composé de :

Tantale. . .	92,1
Oxygène. . .	8,9
	100,0

ACIDE TANTALIQUE, TaO^2.

Cet acide semble se présenter sous deux états isomériques; à l'état d'hydrate, il est blanc, pulvérulent, insipide; il rougit la teinture de tournesol; il est soluble dans les alcalis, et leurs carbonates à la température de l'ébullition, l'acide carbonique se dégage : il est soluble dans l'acide chlorhydrique, etc., mais insoluble dans l'acide sulfurique qui le précipite, au contraire, des dissolutions déjà opérées. Cet hydrate, chauffé à environ +200°, devient anhydre, et jaune tant qu'il est chaud; il redevient blanc par le refroidissement; si on porte la température au rouge, quand il est anhydre, il présente le phénomène d'incandescence qui a déjà été remarqué pour plusieurs oxy-

Digitized by Google

des, sans changer de composition; mais ses propriétés sont modifiées; il a une plus grande densité, et n'est plus soluble ni dans les acides ni dans les alcalis.

On retire l'acide tantalique du tantalite en le réduisant en poudre; puis, séparant par lévigation les parties les plus fines, qui, après avoir été séchées, sont mêlées avec du bisulfate de potasse dans un creuset de platine; on chauffe au rouge jusqu'à ce que toute la masse soit parfaitement fondue et ne laisse plus apercevoir au fond de parcelles de poudre; on coule sur une plaque de fonte ou de tôle, et l'on réduit en poudre; on fait bouillir avec de l'eau qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'elle ne dissolve plus rien; l'acide tantalique est combiné, ainsi que les bases, avec l'acide sulfurique libre du bisulfate; l'eau avec laquelle on a fait bouillir dissout seulement les sulfates de potasse, de fer, de manganèse, et laisse l'acide tantalique qui est mêlé avec des oxydes de fer, de manganèse, les acides stannique et tungstique, quelquefois de la zircone. On enlève facilement les acides stannique et tungstique en laissant digérer la matière avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, dans un flacon bouché, à une douce chaleur; le fer et le manganèse sont en même temps changés en sulfures. Lorsque la transformation est achevée, on décante la liqueur, on lave par décantation avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque; puis on traite par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, qui dissout les sulfures de fer et de manganèse: l'acide titanique, qui était devenu gris par son mélange avec les sulfures de fer, etc., redevient blanc et ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique concentré, parce qu'il a été obtenu directement à la chaleur rouge. C'est au moyen de cet acide inattaquable que l'on obtient l'acide soluble dans les acides en le faisant fondre avec de la potasse ou du carbonate de potasse; on obtient ainsi un tantalate que l'on dissout dans l'eau pour précipiter l'acide titanique en saturant la potasse par de l'acide chlorhydrique.

L'acide tantalique est composé de :

Tantale.	88,5
Oxygène.	11,5
	100,0

L'acide tantalique, en dissolution dans l'acide chlorhydrique, traité par une lame de zinc, est décomposé en partie; la dissolution, qui était incolore, devient bleue, puis d'une couleur rouge de sang brunâtre, mais cependant limpide: en versant cette dissolution

Digitized by Google

goutte à goutte dans de l'ammoniaque, on obtient un précipité brun que l'on ne peut laver, parce qu'il s'oxyde rapidement et redevient acide tantalique; mais, lorsqu'on ajoute à du sulfate d'acide tantalique un peu d'acide chlorhydrique et que l'on traite de même par une lame de zinc, la masse se colore en bleu et ressemble parfaitement à l'oxyde salin de tungstène; il est évident que c'est un composé d'oxyde de tantale et d'acide tantalique, analogue à la combinaison tungstique. M. Wöhler, qui l'avait ainsi obtenu, l'a également préparé en traitant l'acide tantalique par le gaz hydrogène sec au rouge et en calcinant à vase clos le tantalate d'ammoniaque : dans ces deux cas il est noir. Son analyse n'a pas été faite, mais, par analogie, on pense qu'il est composé de 1 équivalent d'oxyde et de 1 d'acide.

Les dissolutions d'acide tantalique sont précipitées en jaune par le ferrocyanure de potassium; en blanc par les sulfhydrates alcalins, l'acide sulfhydrique se dégage; c'est de l'acide tungstique, qui se dépose, l'acide sulfhydrique est sans action. L'acide tannique, extrait de l'écorce de chêne, les précipite en jaune; le zinc ne le réduit pas à l'état métallique, il colore les dissolutions en bleu, comme celles de tungstène; mais les dissolutions de ce dernier, traitées par les sulfures alcalins en excès, donnent un sulfacide qui se dissout dans l'excès de sulfhydrate en se combinant avec lui : enfin ces dissolutions sont précipitées par l'acide sulfurique.

CHLORURE DE TANTALE, Ta,Cl^2.

Le chlore ne forme qu'une combinaison avec le tantale. Cette combinaison, qui correspond à l'acide tantalique, présente comme lui deux états isomériques, l'un soluble dans l'eau, l'autre insoluble. Le premier s'obtient en faisant passer du gaz chlore sec sur de l'acide tantalique qui a été chauffé à vase clos avec du sucre; il se produit en même temps de l'oxyde de carbone et du chlorure de tantale qui se sublime et se condense dans les parties froides du tube de porcelaine dans lequel la matière est chauffée au rouge. Le chlorure s'y trouve en petites masses blanches cristallines composées d'aiguilles incolores qui rayonnent et ont un éclat soyeux. Ce chlorure, en se volatilisant, forme un gaz incolore qui fume à l'air. Le chlorure solide attire l'humidité de l'air; il est soluble dans l'eau, et peut supporter l'ébullition sans se décomposer : si l'on

Digitized by Google

concentre sa liqueur, il se produit, lorsqu'elle est arrivée à un certain degré de densité, un dépôt blanc qui se redissout complétement quand on ajoute de l'eau : l'ammoniaque donne lieu, dans cette dissolution, à un précipité blanc d'acide tantalique.

Le chlorure insoluble s'obtient quand on fait passer du gaz sec sur du tantale métallique; la combinaison s'opère avec production de chaleur, de lumière et même de flamme; il en résulte un gaz jaune un peu plus foncé que le chlore; en se condensant sur les parties froides de l'appareil, il forme une masse blanche tirant sur le jaune, pulvérulente, sans apparence cristalline : au contact de l'eau, cette substance produit le bruit d'un fer rouge, et se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans l'eau, et de l'acide tantalique qui se dépose.

FLUORURE DE TANTALE, $TaFl^2$.

Le fluorure de tantale est soluble dans l'eau, sans décomposition; la dissolution, concentrée convenablement à + 30°, donne des cristaux qui se dissolvent entièrement dans l'eau. Il est probable que ces cristaux peuvent être considérés comme de l'acide hydrofluotantalique ; ils s'effleurissent à l'air, et, dans ce cas, ils ne sont pas entièrement solubles. Il se forme une masse solide qui a l'apparence de l'émail blanc, quand on dessèche la dissolution par concentration à chaud; cette matière est de même nature que les cristaux effleuris. Il est probable que, dans ces deux cas, c'est seulement du fluorure de tantale; il n'est pas décomposé par la chaleur rouge, et il est fixe. On l'obtient en traitant l'hydrate d'acide tantalique par l'acide fluorhydrique.

SULFURE DE TANTALE, TaS^2.

Ce produit correspond aussi à l'acide tantalique, mais cependant ce n'est pas un sulfacide. Il est pulvérulent, gris; son éclat est métallique : il est onctueux, et ressemble ainsi un peu au graphite; par la compression, il prend un éclat plus vif; il conduit l'électricité; chauffé au rouge, au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue, due à la combustion du soufre, qui se dégage en vapeur et s'enflamme; le tantale se change en acide tantalique qui retient un peu

Digitized by Google

d'acide sulfurique produit par la combustion du soufre au contact d'un corps poreux ; il est presque impossible de séparer cet acide par la chaleur rouge, à moins d'y ajouter du carbonate d'ammoniaque qui se combine avec lui, et facilite son élimination par la décomposition du sulfate d'ammoniaque produit. Le sulfure de tantale n'est pas attaqué par les acides simples ; le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique est le seul qui le dissolve en laissant le soufre : traité par un courant de gaz chlore sec, il se produit en même temps du chlorure de soufre et du chlorure de tantale. Le procédé le meilleur pour l'obtenir est celui qui a été indiqué par M. H Rose ; il consiste à faire passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'acide tantalique chauffé au rouge-blanc dans un tube de porcelaine, à l'extrémité postérieure duquel on adapte un tube de verre qui plonge dans l'eau ; le sulfure de carbone, qui n'a pas été décomposé, vient s'y condenser pendant que le gaz oxyde de carbone se dégage ; on reconnaît que l'opération est terminée quand il n'y a plus de dégagement de gaz.

Tous les caractères qui viennent d'être cités sont ceux du tantale mêlé avec les trois nouveaux métaux qui l'accompagnent, et non du tantale pur. Ils sont trop peu connus, et trop peu importants pour que nous nous y arrêtions.

BISMUTH, Bi = 106,4 ou 1330,

Ce métal se rencontre à l'état natif dans la nature ; et c'est même le seul minerai qui serve à son extraction ; les autres combinaisons naturelles que l'on trouve accompagnent seulement le métal natif la plupart du temps : il n'est donc pas étonnant qu'il ait été connu des anciens, puisqu'il ne faut que chauffer légèrement le minerai pour que le métal, à peu près pur, coule par une simple liquation. Quelquefois il est combiné avec l'oxygène ou le soufre, et, dans ce cas, il est souvent accompagné de plomb, de cuivre, d'argent. On le rencontre aussi combiné avec le tellure et le soufre en Hongrie, en Transylvanie, en Norwége, en Suède. Le bismuth est un des métaux usuels les plus rares ; on le trouve en Souabe, en Bohême, en Saxe, dans le Hanau ; on en a trouvé des indices à Poullaouen dans le Finistère, et dans la vallée d'Ossan dans les Pyrénées.

Le métal que l'on trouve dans le commerce n'est jamais pur ; il contient toujours un peu de fer, d'arsenic, d'argent ; mais il suffit

Digitized by Google

dans cet état pour le petit nombre d'usages auxquels il est appliqué. On purifie ce métal dans les laboratoires par plusieurs procédés : 1° en le dissolvant dans l'acide nitrique du commerce, qui contient toujours un peu d'acide chlorhydrique ; si le métal contient de l'argent, il se change en chlorure qui se dépose ; on décante la liqueur claire, et sur le dépôt on met de l'eau qui précipite le bismuth à l'état de sous-nitrate : en ajoutant une plus grande quantité d'eau, on le redissout complétement ; le chlorure d'argent reste sous forme de dépôt blanc ; on décante et lave plusieurs fois par décantation ; ces eaux sont versées sur la dissolution de nitrate de bismuth, qui avait été décantée en premier, et qui en précipite le bismuth à l'état de sous-nitrate, tandis que l'arsenic, le fer, le plomb, s'il y en a, restent en dissolution : le dépôt est lavé avec très-peu d'eau à diverses reprises ; car il se dissoudrait au moins en partie ; on le sèche, puis on le mêle avec du flux noir ou du carbonate de soude sec et un peu de charbon, et l'on chauffe au rouge naissant : le bismuth réduit fond et peut être coulé immédiatement. 2° On mêle le métal en poudre, avec le dixième de son poids de nitrate de potasse ou de soude, dans un creuset de terre ; on chauffe doucement pour que la réaction s'opère plus facilement sans que la déflagration soit trop forte, puis on porte la température au rouge : l'acide nitrique, en se décomposant, oxyde le fer, change l'arsenic en acide arsénique qui se combine avec l'alcali ; l'arséniate et l'oxyde de fer forment une espèce de scorie à la surface, et le bismuth purifié est en culot au-dessous. Une partie de ce métal s'oxyde aussi cependant : par ce procédé, qui est plus généralement suivi, on laisse l'argent dans le bismuth, qui est ainsi moins pur que par le procédé précédent.

Le bismuth est blanc-grisâtre avec un reflet rouge-sensible, surtout par comparaison ; il est toujours cristallin, et sa cassure offre des lames brillantes ; il est cassant ; on le réduit facilement en poudre. Sa densité est 9,8 quand il a été fondu ; MM. Scheerer et Marchand ont avancé qu'elle diminuait quand on le comprimait. Le bismuth est, de tous les métaux, celui que l'on peut faire cristalliser plus facilement ; pour cela on le fond dans un têt ; et, dès qu'il est fondu, on le retire du feu ; on nettoie sa surface en enlevant l'oxyde qui s'est produit : on recouvre le têt au moyen d'une plaque de tôle sur laquelle on met de la cendre chaude pour que le refroidissement s'opère lentement. Au bout de quelque temps on le découvre, et, lorsqu'il s'est formé une croûte solide à la surface, on la perce

Digitized by Google

avec une tige de fer, et l'on fait écouler la portion de métal non solidifié, qui se trouve à l'intérieur; l'on détache facilement la croûte supérieure pendant qu'elle est chaude : on trouve alors les parois du têt tapissées de beaux cristaux qui sont disposés en trémies, comme le sel marin. Sa forme primitive est l'octaèdre régulier; la surface des cristaux est irisée de belles nuances dues à une mince pellicule d'oxyde qui s'est formée à la surface encore chaude des cristaux. Le bismuth fond à + 246° selon quelques chimistes, à + 264° selon d'autres auteurs; il augmente de $\frac{1}{38}$ de son volume en se solidifiant; il est volatil, et peut être distillé à une très-haute température; les vapeurs en se condensant donnent des cristaux feuilletés.

Le bismuth ne s'altère pas à l'air sec; à la température ordinaire, à l'air humide, sa surface se ternit à la longue : c'est principalement à l'acide sulfhydrique qu'est due cette altération. Chauffé au contact de l'air, il s'oxyde facilement; si la température est portée au rouge, il brûle avec une flamme courte et production de vapeurs jaunes; lorsqu'on le conserve sous de l'eau pure, mais aérée, il se produit au bout d'un certain temps de l'oxyde hydraté blanc; il ne décompose l'eau qu'à la température du rouge-blanc; l'acide nitrique le dissout facilement. M. Andrewes a observé un phénomène remarquable : si l'on touche avec un fil de platine un morceau de bismuth placé dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,4 ou 40 à 41 degrés du pèse-acide, au moment où le métal commence à se dissoudre, l'action cesse à l'instant et ne recommence que quand on retire le platine : le phénomène opposé se présente pour l'étain et le fer; l'acide chlorhydrique concentré le dissout difficilement; l'acide sulfurique le dissout à chaud en se décomposant : les alcalis sont sans action sur ce métal.

COMBINAISONS DU BISMUTH AVEC L'OXYGÈNE.

Le bismuth forme deux combinaisons bien déterminées avec l'oxygène. On en cite une troisième qui est une poudre noire, que l'acide nitrique étendu d'un peu d'eau sépare en oxyde qui se combine avec l'acide et au métal : ce serait donc un sous-oxyde. M. Vogel l'a obtenu en traitant le sous-nitrate de bismuth par le protochlorure d'étain dans un flacon hermétiquement bouché; cet oxyde, lavé et séché, brûle comme de l'amadou quand on le chauffe au contact de l'air. Son analyse n'a pas été faite.

Digitized by Google

OXYDE DE BISMUTH, Bi^2O^3 = 236,8 ou 2930.

L'oxyde de bismuth anhydre est jaune paille; chauffé au rouge, il fond, et produit ainsi une masse vitreuse d'un jaune foncé, quand l'oxyde est refroidi; il est brunâtre, tant qu'il est chaud. Il passe à travers les creusets aussi facilement que l'oxyde de plomb : c'est pour cela qu'on avait proposé de s'en servir au lieu de plomb pour les essais par coupellation, parce qu'il est plus facile à obtenir exempt d'argent que ce dernier métal : l'oxyde fondu a une densité de 8,21 à 8,45. L'oxyde hydraté est blanc; on l'obtient ainsi en traitant le nitrate basique de bismuth par une dissolution de potasse, de soude ou ammoniaque. Cet hydrate devient anhydre par son ébullition avec la potasse, qui enlève en même temps l'arsenic si le métal en contenait : lorsque le métal contient de l'argent, en traitant le sous-nitrate par l'ammoniaque on le sépare complétement : l'oxyde hydraté est insoluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, mais un peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque : fondu avec la silice et l'alumine, il se combine facilement avec elles en les dissolvant.

Pendant longtemps on a attribué à l'oxyde de bismuth la formule BiO, mais son isomorphisme avec l'oxyde d'antimoine a fait penser qu'elle devait être Bi^2O^3 ; et cette opinion était corroborée par la ressemblance des acides bismuthique et antimonique : cet oxyde est jusqu'ici sans usages. Il est composé de :

Bismuth.	89,87
Oxygène.	10,13
	100,00

ACIDE BISMUTHIQUE, Bi^2O^5 = 252,8 ou 3130.

L'acide bismuthique hydraté est une poudre rouge clair : chauffé à + 130°, il perd son eau et devient brun; au delà de cette température, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et il reste l'oxyde jaune. Mais, si la température est ménagée, il se forme un oxyde qui peut être représenté par la formule BiO^2 ou Bi^4O^6 résultant de Bi^2O^3 + Bi^2O^5, produit qui s'obtient plus facilement, d'après M. Fremy, en mêlant l'oxyde Bi^2O^3 avec de la soude caustique sèche

Digitized by Google

et chauffant au contact de l'air; on fait ensuite bouillir avec une dissolution de soude, laquelle fait précipiter cet oxyde qui est brun.

Les acides décomposent l'acide bismuthique; cependant, lorsqu'on le laisse en contact avec l'acide nitrique étendu d'eau, il change d'aspect sans changer de composition.

On obtient l'acide bismuthique en traitant par un courant de gaz chlore une dissolution concentrée de potasse dans laquelle on met en suspension de l'oxyde de bismuth très-divisé que l'on obtient ainsi en versant très-lentement du nitrate de bismuth dans une dissolution peu concentrée de potasse caustique : lorsque la précipitation est achevée, on laisse déposer, on décante la liqueur qui surnage, et on la remplace par une nouvelle dissolution concentrée de potasse caustique dans laquelle on le fait bouillir; c'est dans cette dissolution que l'on fait passer le chlore : on peut aussi l'obtenir en chauffant un mélange d'oxyde de bismuth, de potasse et de chlorate de potasse. L'acide bismuthique obtenu par l'un quelconque de ces procédés contient toujours de l'oxyde de bismuth, et par le premier de l'acide chloreux : on enlève l'oxyde de bismuth en traitant la matière par l'acide nitrique un peu étendu d'eau qui le dissout et dégage en même temps l'acide chloreux.

Lorsqu'on prépare l'acide bismutique par un courant de chlore, si l'on arrête le courant à moitié de la réaction, on obtient l'oxyde salin BiO^2; si l'on fait passer un excès de chlore, il se produit souvent un oxyde rouge foncé, hydraté, qui, selon M. Arppe, a pour formule $Bi^8O^{18} + 5\ HO$, et pourrait être regardé comme composé de $Bi^2O^3 + 3\ Bi^2O^5 + 5\ HO$; selon le même auteur, si l'on fait bouillir l'acide bismuthique avec la dissolution de potasse d'où il a été précipité, on obtient un dépôt brun de foie, qui, purifié par un lavage avec l'acide nitrique à froid, donne par l'analyse une composition représentée par la formule Bi^8O^{14} ou $3\ Bi^2O + Bi^2O^5$ ou probablement plutôt $3\ Bi^2O^3 + Bi^2O^5$. Cet oxyde serait le plus stable de toutes ces combinaisons de l'oxyde et de l'acide bismuthique, car il se dissout sans décomposition dans les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique et sans laisser de résidu.

L'acide bismuthique est composé de :

Bismuth. . . .	84,18
Oxygène. . . .	15,82
	100,00

Digitized by Google

CARACTÈRES DES SELS DE BISMUTH.

Les sels de bismuth sont incolores; l'oxyde de bismuth est une base faible, et ses sels sont tous décomposés par l'eau en sels basiques qui se déposent en sels très-acides restant en dissolution; cependant quelques-uns d'entre eux, après avoir été ainsi précipités, se redissolvent quand on ajoute une grande quantité d'eau; le nitrate est dans ce cas; lorsqu'on y ajoute une certaine quantité d'acide acétique, l'eau ne les précipite pas. Les alcalis les précipitent en blanc; le précipité n'est pas soluble dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins donnent un précipité semblable, sans dégagement d'acide carbonique à froid; le précipité est un peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique produit un précipité noir, les sulfhydrates donnent le même résultat; le précipité n'est pas soluble dans un excès de réactif. L'iodure de potassium y produit un précipité brun-rouge; la noix de galle donne un précipité jaune-orangé; le ferrocyanure de potassium, un précipité blanc; le ferricyanure, un précipité jaune-brun. Le bismuth est réduit à l'état métallique par le fer, le zinc, l'étain, le cuivre; ce précipité est en poudre noire, qui, fondue au chalumeau, donne un globule métallique facile à réduire en poudre.

NITRATE DE BISMUTH, $Bi^2O^3, 3\ NO^5$.

Le nitrate de bismuth est le seul qui ait quelque usage; il cristallise en prismes à 4 pans, incolores, volumineux, déliquescents, qui contiennent 3 équivalents d'eau; ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation à +26°. L'eau le décompose en précipitant un nitrate basique employé en parfumerie comme *blanc de fard*, et qui a l'inconvénient de noircir par les émanations sulfureuses. La composition de ce nitrate basique varie selon la quantité d'eau qui a servi à le préparer. Un de ces nitrates basiques est employé en médecine; il peut être représenté par la formule Bi^2O^3, NO^5. On l'obtient en versant goutte à goutte une dissolution de nitrate de bismuth un peu acidulée, dans l'eau; il est employé surtout pour combattre la diarrhée et comme vermifuge.

Digitized by Google

La poudre de Went contre les crampes d'estomac est composée de :

Sous-nitrate de bismuth.	1 gramme.
Extrait sec de laitue vireuse.	2 id.
Poudre d'ipécacuanha.	24 centigrammes.
Éleosaccharum de menthe poivrée. .	5 grammes.

Cette dose fait 9 prises.

On transforme les sous-nitrates en oxyde de bismuth par leur ébullition avec l'eau ; il est cependant très-difficile d'enlever les dernières traces d'acide nitrique.

On obtient le nitrate de bismuth en traitant directement le bismuth purifié par l'acide nitrique : l'action est très-vive si l'on se sert de bismuth en poudre et d'acide nitrique fumant ; il peut y avoir incandescence.

CHLORURE DE BISMUTH, $Bi^3 Cl^3 = 319,3$ ou 3989,6.

Le chlorure de bismuth anhydre est solide, blanc, facilement fusible, volatil. On peut facilement le distiller ; lorsqu'il est fondu, il coule comme de l'huile. On le nommait autrefois *beurre de bismuth* ; il attire l'humidité de l'air ; il est même déliquescent. Traité par l'eau, il se décompose comme le nitrate en oxychlorure qui se dépose, et en sel acide qui reste en dissolution ; l'oxychlorure est hydraté, sa formule est $Bi^2Cl^3 + 2\ Bi^2O^3 + 6\ HO$. Il est quelquefois employé comme blanc de fard sous le nom de *blanc d'Espagne*. On obtient le même oxychlorure sous forme de paillettes nacrées en versant une dissolution acide de nitrate de bismuth dans une dissolution de chlorure de sodium ou dans de l'acide chlorhydrique étendu de la moitié de son volume d'eau ; ce produit est de même employé comme blanc de fard, sous le nom de *blanc de perle*.

Cet oxychlorure, desséché et chauffé jusqu'à ce qu'il ne laisse plus volatiliser de chlorure, donne une masse fondue jaunâtre, qui blanchit par le refroidissement ; elle a pour formule $Bi^2Cl^3 + 6\ Bi^2O^3$. Le chlorure peut être obtenu par voie humide en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, et par voie sèche en traitant par le gaz chlore sec le bismuth placé dans une cornue tubulée munie d'un ballon tubulé. Il est composé de :

Bismuth. . . .	66,64
Chlore.	33,36
	100,00

Digitized by Google

Le chlorure de bismuth se combine avec les chlorures de potassium et de sodium; ces sels doubles contiennent 2 équivalents de chlorure alcalin, et 1 de chlorure de bismuth ; celui qui est formé par le chlorure de potassium cristallise en octaèdres à base rhomboïdale, contenant 5 équivalents ou 8,8 pour 100 d'eau ; celui qui est formé par le chlorure de sodium cristallise en prismes qui ont des stries parallèles à l'axe ; ils contiennent 6 équivalents ou 11 pour 100 d'eau.

CHLORATE DE BISMUTH, $Bi^2O^3, 3ClO^5$.

Ce chlorate est soluble dans l'eau, mais la dissolution est décomposée ; quand on la chauffe pour la concentrer, l'acide chlorique cède de l'oxygène à l'oxyde, qui se transforme en acide bismuthique jaune et en acide chloreux : on l'obtient en traitant l'hydrate d'oxyde de bismuth par l'acide chlorique.

BROMURE DE BISMUTH, Bi^2Br^3.

Le bromure de bismuth est solide, gris-rougeâtre ; il fond à + 200° en un liquide rouge foncé ; il a l'éclat de l'iode ; il est peu volatil ; il absorde l'humidité de l'air et devient jaune ; traité par l'eau, il se décompose comme le chlorure. On le prépare directement en traitant le bismuth en poudre par la vapeur de brome ; la combinaison s'opère avec chaleur et quelquefois avec lumière.

IODURE DE BISMUTH, Bi^2I^3.

L'iodure de bismuth s'obtient par double décomposition ; il se dépose sous forme d'une poudre brune, qui devient noire et prend un éclat métallique par la dessiccation. Chauffé au contact de l'air, il se décompose, le métal s'oxyde, et l'iode se volatilise : lorsqu'on le traite par l'eau bouillante avant de le dessécher, il se décompose et donne un oxyiodure : il est soluble sans décomposition dans les acides nitrique et iodhydrique ; quand on ajoute une petite proportion d'eau ou d'alcool, il se précipite ; la liqueur alcoolique qui sert à cette précipitation prend une couleur jaune, et, si on la soumet à l'évaporation jusqu'à ce qu'on sente l'odeur de l'acide et qu'on

Digitized by Google

laissé refroidir, il se dépose de petits cristaux grenus, noirs, éclatants, d'iodure de bismuth, que l'on peut laver sans qu'ils se décomposent. La dissolution de l'iodure dans l'acide iodhydrique, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux peu volumineux qui sont des octaèdres ou des prismes à base rhomboïdale, qui contiennent 10 pour 100 d'eau : ils ne sont pas déliquescents, cependant ils répandent des vapeurs sensibles dans l'air ; l'eau les décompose en produisant une oxyiodure : l'eau ne retient pas de traces de bismuth en dissolution. On obtient d'ailleurs divers oxyiodures.

L'iodure de bismuth donne avec l'iodure de potassium un sel double de la formule $2\,KI + Bi^2I^3$, dont la dissolution, qui est rouge, donne des cristaux de même couleur en paillettes hexagonales.

SULFURE DE BISMUTH, Bi^2S^3 = 260,8 ou 3260.

Le sulfure de bismuth se trouve dans la nature ; il est cristallisé en petits prismes rhomboïdaux, ou aciculaires, ou lamellaires ; il est blanc-grisâtre ou jaunâtre ; son éclat est métallique ; sa densité, 6,5. On l'obtient par voie humide, au moyen de l'acide sulfhydrique et d'un sel de bismuth, et par voie sèche, en chauffant le bismuth en poudre et mêlé avec de la fleur de soufre. Il est composé de :

Bismuth.	81,59
Soufre.	18,41
	100,00

Ce sulfure, chauffé au rouge blanc, perd le tiers de son soufre. On obtient aussi ce sulfure en chauffant parties égales de bismuth et de sulfure ; sa formule est BiS. On l'a trouvé près de Gregersklack, près de Bipsberg. On peut le faire cristalliser, comme le bismuth, par sa fusion ; il est en prismes rectangulaires. Il est composé de :

Bismuth.	86,87
Soufre.	13,13
	100,00

SULFATES DE BISMUTH.

L'oxyde de bismuth forme avec l'acide sulfurique un sel neutre, $Bi^2O^3, 3\,SO^3$; un sel sesquibasique $2\,Bi^2O^3, 3\,SO^3\,9\,HO$, et un autre tribasique hydraté, Bi^2O^3, SO^3, HO. Le sel neutre s'obtient en chauf-

Digitized by Google

fant dans un creuset de platine le bismuth en poudre avec de l'acide sulfurique concentré, qui se décompose en dégageant de l'acide sulfureux. On chasse l'excès d'acide et l'eau par la chaleur, que l'on élève, vers la fin, à + 300° environ : le sulfate neutre reste en masse blanche. Si l'on élevait trop la température, une partie de l'acide sulfurique constituant le sel neutre se volatiliserait ; on doit le conserver dans un flacon parfaitement sec et bouché hermétiquement, parce qu'il attire l'humidité de l'air qui le décompose en s'emparant de l'acide sulfurique ; l'eau agit de même et le transforme en sulfate tribasique. Pour obtenir le sulfate $2\ Bi^2O^3$, $3\ SO^3$, on traite le sulfate neutre à chaud par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ; le sel se dissout, et par le refroidissement on obtient le nouveau sel en aiguilles fines ; on l'obtient aussi en versant le nitrate de bismuth dans l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau. Ces cristaux doivent être posés sur une brique absorbante pour être séchés : ils contiennent 9 équivalents d'eau, selon M. Heintz.

Le sulfate de bismuth forme avec le sulfate de potasse un sel double pulvérulent, blanc, qui est décomposé par l'eau, et constitué de telle manière qu'il a pour formule $2\ KOSO^3$, $+\ Bi^2O^3$, $3\ SO^3$, composition analogue à celle des chlorures doubles.

SÉLÉNIURE DE BISMUTH.

On combine facilement le sélénium avec le bismuth ; le produit est fusible à la chaleur rouge ; par le refroidissement il se prend en masse d'un blanc argentin ayant l'éclat métallique ; sa cassure est lamelleuse.

TELLURURE DE BISMUTH.

On trouve le tellurure de bismuth aux environs de Schemnitz en Hongrie ; il a l'apparence cristalline ; il n'est pas pur, car c'est un sulfotellurure qui peut être représenté par $Bi^2S^3 + 2\ Bi^2Te^3$; il ressemble au sulfure. Il est très-rare ; on l'a trouvé encore à Schoubken en Hongrie, à Borsony en Transylvanie, à Tellemarken en Norwége, à Bastar dans le Westmorland. Celui de Schoubkan est composé de :

Bismuth. . . .	59,84
Tellure.	35,24
Soufre.	4,92
	100,00

Digitized by Google

CARBONATE DE BISMUTH, B^2O^3, CO^2.

On ne connaît qu'un carbonate tribasique; c'est une poudre blanche que l'on obtient en versant très-lentement du nitrate de bismuth dans une dissolution de carbonate de potasse ou de soude. Il n'y a pas dégagement d'acide carbonique; celui qui devient libre se combine avec l'excès de carbonate alcalin pour le transformer en bi ou en sesquicarbonate. Ce composé est employé en médecine comme vermifuge : lorsqu'on le chauffe, même dans l'eau, l'acide carbonique se dégage; il ne reste que l'oxyde.

PHOSPHATE DE BISMUTH.

On obtient ce sel en faisant digérer l'oxyde de bismuth avec de l'acide phosphorique; on obtient ainsi un sel pulvérulent qui se dépose, tandis qu'il en reste un autre en dissolution, que l'on peut faire cristalliser en concentrant la liqueur. Le sel pulvérulent, chauffé au chalumeau, donne une perle en émail blanc.

SÉPARATION DU BISMUTH DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Le bismuth est facile à séparer de la plupart des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici, comme il est précipitable par l'acide sulfhydrique; on le sépare facilement d'eux tous, excepté du cadmium, de l'étain et de l'antimoine, qui se précipitent en même temps. Ces quatre sulfures sont mis en digestion dans du sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque, qui dissout seulement les sulfures d'antimoine et d'étain; les sulfures de cadmium et de bismuth sont ensuite traités par l'acide nitrique dilué, qui dissout les deux métaux. On ajoute un peu d'eau acidulée pour filtrer et séparer ainsi le soufre; on lave le filtre avec de l'eau acidulée, puis on ajoute un excès d'ammoniaque, qui précipite d'abord les deux oxydes métalliques, puis dissout seulement l'oxyde de cadmium.

Le bismuth se dose exclusivement à l'état d'oxyde, que l'on ne doit pas calciner dans un creuset de platine, mais dans une capsule de porcelaine tarée : quand il est à l'état de sulfure, on le traite par l'acide nitrique dans une capsule semblable, on évapore à siccité, et l'on calcine pour peser l'oxyde froid.

Digitized by Google

PLOMB, Pb = 104, ou 1294,5.

Le plomb est un des métaux les plus anciennement connus et employés : on ne le trouve pas à l'état natif ; on le retire ordinairement de son sulfure naturel ou *galène*, qui est extrêmement abondant, et quelquefois du carbonate : il est gris-bleuâtre et très-malléable ; lorsqu'on le coupe il présente un vif éclat, mais après un certain temps d'exposition à l'air il se ternit ; on en fait des feuilles très-minces, on l'étire en fils et en tuyaux qui n'ont pas de soudure, par le même procédé qui sert à fabriquer le macaroni. Le fil de plomb a peu de ténacité, mais cependant on peut s'en servir pour attacher les jeunes branches en palissant ; lorsque le fil est trop fin, comme il s'altère promptement à la surface par le contact de l'air humide, il n'offre plus assez de résistance et casse facilement ; il est assez mou pour qu'on puisse facilement ployer des lames de plomb d'une assez grande épaisseur : lorsqu'on le frotte sur du papier, il y laisse une trace grise comme le fait le graphite, et peut être employé comme crayon. Sa densité est 11,45 ; il fond à + 335° ; au rouge, il donne des vapeurs. On peut le faire cristalliser par fusion ; il prend la forme octaédrique ; les faces des cristaux sont rarement nettes, les surfaces sont comme imbriquées, et semblent formées par l'accolement de petits cubes. Le plomb du commerce n'est pas absolument pur ; il contient presque toujours de l'argent, du fer, un peu de cuivre, quelquefois de l'arsenic, de l'antimoine. Pour se procurer du plomb pur dans les laboratoires, le meilleur procédé consiste à décomposer le nitrate de plomb cristallisé, puis à réduire l'oxyde qui en résulte en le fondant avec un peu de charbon mêlé avec une petite quantité de carbonate de potasse ou de soude : lorsqu'il contient du cuivre, avant de réduire l'oxyde provenant de la décomposition du nitrate, on le réduit en poudre, et on le fait digérer dans un flacon bouché avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque.

Le plomb s'altère au contact de l'air humide ; sa surface se ternit promptement, les vapeurs acides l'altèrent plus facilement encore ; le gaz acide carbonique lui-même provoque rapidement son oxydation. C'est cette action de l'air, de l'eau et de l'acide carbonique réunis, qui fait rompre si facilement les fils de plomb servant au palissage quand ils sont trop fins, parce qu'ils sont bientôt transformés dans une épaisseur considérable, relativement à leur diamètre, en carbonate de plomb. Lorsqu'on plonge une lame de

Digitized by Google

plomb dans de l'eau presque pure, et à plus forte raison dans de l'eau distillée, au contact de l'air, elle ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule blanche de carbonate hydraté qui se détache en écailles nacrées par l'agitation. L'eau retient une petite quantité de cet hydrocarbonate en dissolution, et noircit par l'hydrogène sulfuré. Des accidents d'empoisonnement se sont quelquefois présentés par cette cause, entre autres sur la famille du roi Louis-Philippe, en Angleterre.

Quand l'eau contient certains sels, principalement des sulfates et des chlorures, ce phénomène ne se présente pas, au moins avec la même intensité. Fondu au contact de l'air, il ne tarde pas à s'oxyder, et, si l'on porte la température au rouge, l'oxydation s'opère rapidement; la fabrication du massicot est fondée sur cette propriété.

L'acide nitrique dissout le plomb avec la plus grande facilité en dégageant de l'acide hyponitrique; il se forme en même temps du nitrate de plomb qui cristallise, l'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne l'attaque que très-difficilement; l'acide sulfurique ne l'attaque, même à chaud, que lorsqu'il approche de son maximum de concentration. C'est par cette raison que les chambres dans lesquelles on fabrique l'acide sulfurique sont exclusivement formées intérieurement avec ce métal, et que l'on concentre cet acide jusqu'à ce qu'il marque 59 à 60° au pèse-acide, dans des chaudières en plomb; mais l'acide sulfurique concentré bouillant l'attaque en formant du sulfate de plomb et de l'acide sulfureux.

COMBINAISONS DU PLOMB AVEC L'OXYGÈNE.

Le plomb forme avec l'oxygène trois oxydes simples et plusieurs oxydes salins résultant de la combinaison du proto et du bioxyde en diverses proportions.

SOUS-OXYDE DE PLOMB, Pb^2O = 216 ou 2689.

Lorsque le plomb est exposé à l'air, sa surface se ternit par suite d'une oxydation qui n'est que superficielle, et forme une sorte de vernis protégeant le métal qu'il recouvre. Cette couche est formée par le sous-oxyde de plomb, qui est d'un noir grisâtre. Dulong l'obtint en décomposant l'oxalate de plomb par la chaleur dans une

Digitized by Google

petite cornue de verre. Cette distillation sèche donne lieu à un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, mais non en équivalents égaux, comme dans le cas où l'acide oxalique seul se décompose. L'oxyde de plomb, en se décomposant, abandonne la moitié de son oxygène, qui à l'état naissant transforme facilement une partie de l'oxyde de carbone en acide carbonique, et, au lieu d'obtenir $CO + CO^2$, on obtient en agissant sur trois équivalents de sel, $3CO^2 + CO$. En effet $2\,(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + 3CO^2 + CO$. L'oxyde ainsi obtenu est d'un gris foncé, quelquefois d'un noir de velours; chauffé à + 400°, il se dédouble en 1 équivalent de métal et 1 de protoxyde; lorsqu'on le traite par un acide, on dissout 1 équivalent de protoxyde, et il reste un équivalent de métal. Quelques chimistes en avaient conclu la non-existence d'un oxyde particulier, et le considéraient comme un simple mélange de protoxyde et de métal. S'il en était ainsi, en triturant cet oxyde avec du mercure on dissoudrait le plomb métallique et on laisserait l'oxyde, et en le triturant avec de l'eau sucrée on dissoudrait au contraire le protoxyde en laissant le métal : dans ces deux opérations, au contraire, l'oxyde se maintient intégralement; c'est donc bien certainement un oxyde particulier. Il est sans usage, et est composé de :

Plomb.	96,296
Oxygène.	3,704
	100,000

PROTOXYDE DE PLOMB, PbO = 112 ou 1394,5.

Cet oxyde est employé en très-grande quantité dans les arts sous les noms de *massicot*, lorsqu'il est en poudre, et de *litharge* quand il a été fondu. On le trouve quelquefois cristallisé en rhomboèdres dans les crevasses des fourneaux servant à l'extraction du plomb. M. Houton-Labillardière l'a obtenu en dodécaèdres blancs, demi-transparents, en abandonnant à l'air une dissolution de cet oxyde dans la soude caustique. Le défaut de coloration de ces cristaux lui avait donné à penser qu'ils contenaient de l'eau; mais chauffés au rouge naissant, ils n'éprouvent ni altération ni perte de poids : ils sont donc formés par de l'oxyde anhydre. M. Becquerel a aussi obtenu le protoxyde de plomb par voie sèche, en le fondant avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent et laissant refroidir très-lentement la matière qui est ensuite traitée par l'eau. On dissout

Digitized by Google

ainsi la potasse, et l'on trouve l'oxyde de plomb cristallisé en solides approchant du cube ou en tables carrées. On l'obtient aussi en petits cristaux rouges, en dissolvant l'oxyde hydraté dans la potasse, la soude ou l'ammoniaque, et en évaporant des dissolutions, ou en versant une dissolution concentrée d'un sel de plomb dans du lait de chaux ou une dissolution de soude caustique bouillants : ces cristaux rouges conservent leur couleur si, après les avoir chauffés, on fait refroidir lentement ; par un refroidissement brusque ils deviennent jaunes ; quelquefois on les obtient d'un jaune-brunâtre. M. Mischerlich, en examinant ces divers cristaux, a trouvé qu'ils n'appartiennent cependant pas au système régulier, quoiqu'ils en approchent beaucoup.

Cet oxyde peut être obtenu anhydre et hydraté. L'oxyde anhydre est jaune plus ou moins rougeâtre ; quand il est réduit en poudre, il est jaune. On a vu que sa couleur variait selon le mode de préparation ou plutôt de cristallisation et de refroidissement. La litharge, c'est-à-dire l'oxyde de plomb fondu, présente ces différentes nuances, et comme dans le commerce on attache plus de prix à celle qui est rouge, les fabricants ont intérêt à connaître les circonstances qui influent sur sa coloration.

Nous avons dit que l'oxyde, quelle que fût sa coloration, devenait jaune lorsqu'on le réduisait en poudre ; cependant, lorsqu'il provient de la décomposition de l'oxalate au contact de l'air, ou de son nitrate, qui sont tous deux pulvérulents, l'oxyde est d'une belle couleur jaune, qui devient au contraire rouge par la trituration : le minium, qui est un oxyde salin, est d'un rouge vif. On aurait pu croire que le protoxyde rouge devait cette couleur à la présence d'une petite quantité de cet oxyde ; mais l'analyse a démontré que sa composition était la même que celle de l'oxyde jaune. Cet oxyde est inaltérable à l'air dépourvu d'acide carbonique, mais à l'air ambiant il absorbe lentement cet acide. Lorsqu'on le chauffe à une chaleur rouge vif, il fond, et par le refroidissement se prend en masse cristalline qui se divise facilement en écailles flexibles rouge-brique ; si on le chauffe à une très-haute température, il se réduit en partie : il est probable qu'il se forme alors du sous-oxyde de plomb qui se décompose, au moment de la solidification, en plomb métallique et protoxyde. Cet oxyde joue le rôle de base avec tous les acides, mêmes les plus faibles, et forme ainsi des sels parfaitements neutres ; cependant il joue aussi le rôle d'acide avec les bases énergiques. Ces combinaisons sont susceptibles de cristalliser. Il faut 11 parties de

Digitized by Google

potasse ou 13 de soude pour en dissoudre 1 d'oxyde de plomb. Elles ne sont pas identiques, car autrement ce ne serait pas 13 de soude qu'il faudrait, mais seulement 7,857, en les supposant monohydratées; la dissolution est jaunâtre. On les nomme quelquefois *plombites*, et ont été employées pour teindre les cheveux, surtout les plombites de potasse et de chaux; l'oxyde de plomb agit dans ce cas comme les sels d'argent qui servent au même usage; le soufre des cheveux transforme le métal en sulfure noir qui produit la coloration; le plombite de chaux est employé dans la fabrication de l'écaille artificielle.

L'oxyde hydraté est blanc; il s'obtient en décomposant la dissolution d'un sel quelconque de ce métal par une dissolution alcaline caustique, et surtout de l'ammoniaque, dont on craint moins de mettre un excès, cet oxyde y étant à peine soluble, tandis qu'il se dissout très-facilement dans un excès de potasse ou de soude. Lorsqu'on a obtenu le précipité, il est cependant nécessaire de le laisser en digestion pendant quelque temps avec un très-léger excès de ces alcalins, pour être certain de n'avoir pas un mélange d'oxyde et de sous-sel. Cet hydrate ne perd son eau qu'à une température de + 100°, il est un peu soluble dans l'eau pure. Selon M. Bornsdorf; elle en dissout $\frac{1}{7000}$ de son poids, faculté qu'elle perd lorsqu'elle contient des sels que nous avons déjà cités : il absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, et pour le laver il faut employer de l'eau purgée d'acide carbonique par l'ébullition, et le sécher autant que possible à l'abri de l'air. Lorsqu'on le calcine au delà de + 100°, il perd son eau et devient rouge. Cet hydrate contient $\frac{1}{2}$ équivalent ou 3,87 pour 100 d'eau; sa formule est : $2\,PbO + HO$.

L'oxyde de plomb, lorsqu'il est fondu à une forte chaleur rouge, se combine si facilement avec l'acide silicique, qu'il perce très-souvent certains creusets; ceux qui résistent le mieux sont faits avec un mélange d'argile crue et de la même argile calcinée, pour ciment : cette argile doit être exempte de sable siliceux, et il faut choisir de préférence celle qui est la plus riche en alumine.

Le silicate de plomb est très-fusible; c'est pourquoi l'on s'en sert dans la confection des couvertes de poteries, les émaux, etc. L'oxyde de plomb est en outre employé comme couleur jaune à l'état de massicot; à l'état de litharge, on le fait bouillir avec l'huile de lin, qui en dissout une petite quantité, et devient par là plus siccative. En pharmacie, il sert à faire des emplâtres, l'onguent de la mère; il sert aussi à composer l'enduit qui constitue le diachilon.

Digitized by Google

Cet oxyde, qui est isomorphe avec la chaux et les oxydes de la même constitution, est composé de :

Plomb.	92,858
Oxygène.	7,142
	100,000

BIOXYDE DE PLOMB ou ACIDE PLOMBIQUE, $PbO^2 = 120$, ou 1494,5.

Le bioxyde de plomb est pulvérulent, brun, quelquefois noir et éclatant; il conduit très-bien l'électricité; on le nomme quelquefois *oxyde puce de plomb*. Selon M. Becquerel, on peut l'obtenir cristallisé en tables hexagonales : la chaleur le décompose; la moitié de l'oxygène se dégage, il reste du protoxyde, il cède très-facilement une partie ou la totalité de son oxygène aux corps combustibles; si on le mêle avec de la fleur de soufre au fond d'un mortier de métal, et que l'on frappe dessus, en frottant, avec le pilon, il y a inflammation immédiate, il se produit en même temps de l'acide sulfureux et du sulfure de plomb, si le soufre est en excès; si c'est l'oxyde qui domine, il convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique, qui produit du sulfate de plomb: cette propriété est quelquefois utilisée, dans les analyses de gaz, pour séparer l'acide sulfureux des gaz avec lesquels il est mêlé : pendant l'absorption de l'acide sulfureux, il y a production de chaleur; chauffé avec de l'acide hyponitrique, il se dissout en cédant de l'oxygène à cet acide; il se forme du nitrate de plomb, $PbO^2 + NO^4 = PbO,NO^5$; il ne se combine avec les acides qu'en perdant la moitié de son oxygène; avec l'acide chlorhydrique il y a, comme avec le bioxyde de manganèse, production de chlore et formation de chlorure correspondant au protoxyde : $PbO^2 + 2HCl = PbCl + Cl + 2HO$. Cet oxyde se combine, au contraire, avec les bases, et produit des sels cristallisables qui sont cependant peu stables et sont décomposés; quand on dissout les cristaux dans l'eau, le bioxyde se sépare presque entièrement; la dissolution n'en contient qu'une très-petite quantité, qui est retenue par le grand excès d'alcali, car les plombates de potasse et de soude sont les seuls qui soient un peu solubles.

Pour préparer les plombates alcalins, on fond à une douce chaleur le bioxyde, parfaitement débarrassé de protoxyde par l'acide nitrique, avec de la potasse ou de la soude caustiques, dans un

Digitized by Google

creuset d'argent; quand la matière, essayée par petites portions et dissoute dans l'eau, laisse former un précipité considérable de bioxyde, et quand on la traite par l'acide nitrique, on regarde l'opération comme terminée : on retire alors le creuset du feu; et, lorsqu'il n'est plus trop chaud, on y ajoute un peu d'eau qui se charge d'une grande quantité de plombate; on décante, la dissolution abandonne des cristaux octaédriques par le refroidissement, quand c'est du plombate de potasse. Ces cristaux ne se forment que quand il y a un grand excès d'alcali, parce que les plombates alcalins ne sont pas solubles à froid dans les dissolutions alcalines.

On obtient, en général, cet oxyde en traitant, par l'acide nitrique pur, le minium, oxyde salin dont nous parlerons à la suite de celui-ci; cet oxyde est un plombate du protoxyde de plomb. L'acide nitrique dissout le protoxyde et laisse le bioxyde. Il faut mettre un excès d'acide, et faire chauffer jusqu'à ce que l'oxyde non dissous soit d'un brun noir; on ajoute alors de l'eau, on fait bouillir, et l'on jette sur un filtre pour laver le bioxyde, que l'on sèche ensuite à l'étuve à + 100°; ou mieux, on décante le nitrate; on lave par décantation jusqu'à ce que l'eau ne rougisse plus le papier de tournesol, et l'on dessèche dans la capsule ou sur une tuile absorbante. On l'obtient de même en traitant par le chlore le minium ou même le protoxyde de plomb en suspension dans l'eau; il se forme en même temps du bioxyde et du chlorure dont la séparation est plus difficile que celle du nitrate, parce que le chlorure, presque insoluble à froid, n'est même pas très-soluble dans l'eau bouillante : on l'obtient de même en traitant une dissolution bouillante d'acétate de plomb par un hypochlorite alcalin; dans ce cas, il se produit un acétate alcalin qui reste en dissolution et du bioxyde et du chlorure de plomb qui se déposent, on lave, on fait bouillir pour dissoudre le chlorure.

M. Becquerel a obtenu cet oxyde cristallisé, par voie sèche, en tenant pendant longtemps en fusion, au contact de l'air, du protoxyde dans de l'hydrate de potasse; en laissant refroidir très-lentement, puis traitant par l'eau, il trouva dans les matières insolubles des tables hexagonales d'un brun noirâtre, qui étaient du bioxyde. Enfin, quand on fait passer un courant électrique dans la dissolution d'un plombate alcalin, il se dépose au pôle positif du bioxyde en mamelons noirs et éclatants. M. Becquerel a fait une jolie application de ce résultat en déposant au pôle positif d'une pile très-faible des objets en cuivre, décapés comme pour la dorure, dans une dissolution étendue de plombate de potasse : le pôle négatif doit être terminé

Digitized by Google

par un fil de platine très-fin, passé dans un bout de tube de thermomètre dont on fond l'extrémité de manière à le souder autour de celle du fil de platine, qui ne doit pas sortir de plus de $\frac{1}{4}$ de millimètre. En promenant ce fil de platine au-dessus de l'objet, il se dépose à sa surface une couche très-mince du bioxyde offrant toutes les nuances que présentent les anneaux colorés : ces couleurs, d'un bel effet, ne se conservent malheureusement pas, le vernis que l'on met dessus opérant la réduction de cet oxyde. Il est composé de :

Plomb. . . .	86,67
Oxygène. . .	13,33
	100,00

MINIUM.

On nomme *minium*, dans l'industrie, un oxyde salin de plomb dont la composition varie. On trouve quelquefois des cristaux de minium dans les fours qui servent à fabriquer cet oxyde : la composition de ces cristaux a été trouvée Pb^4O^5 ; elle peut se traduire en 3 PbO + PbO^2. Le minium, préparé avec soin, quand on le chauffe dans une moufle jusqu'à ce que le poids ne change plus, a pour composition Pb^3O^4, c'est-à-dire 2 PbO + PbO^2. Celui que l'on trouve dans le commerce se rapproche beaucoup de la composition Pb^2O^3, c'est-à-dire PbO + PbO^2 ; mais sa composition est loin d'être constante, le fabricant cessant de chauffer quand il croit, par la couleur que l'oxyde présente, que la transformation est achevée. Quoique l'on pense en général que cet oxyde doive être considéré comme un plombate de plomb, cette opinion peut cependant être controversée; car le bioxyde de plomb n'est pas soluble dans l'acide acétique, et le minium s'y dissout complétement; or, s'il contenait le bioxyde de plomb tout formé, le protoxyde se dissoudrait seul; il faudrait donc, ainsi que le dit Berzélius, penser qu'il existe dans le minium la combinaison du protoxyde avec un oxyde, d'un autre ordre que le bioxyde, soluble dans l'acide acétique, mais décomposable par les acides énergiques. Le minium forme un hydrate qui est jaune; l'oxyde anhydre est d'un beau rouge plus ou moins vif; chauffé à une température élevée, il se décompose, abandonne une partie de son oxygène, et se réduit à l'état de protoxyde; il ne se combine pas avec les acides; il se décompose en protoxyde qui s'unit à l'acide et en bioxyde : traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et forme du chlorure; la quantité de chlore produite cor-

Digitized by Google

respond à celle de bioxyde que contient le minium, et sa composition peut aussi facilement être déduite d'un essai chlorométrique que celle d'un oxyde de manganèse, en opérant de la même manière. On a vu que cet oxyde servait dans les laboratoires pour obtenir le bioxyde; il est employé en très-grande quantité pour la fabrication du cristal, du flint glass et du strass.

Le minium peut être obtenu à l'état d'hydrate en mêlant une dissolution de plombate et une de plombite de potasse; le minium hydraté se dépose en poudre jaune : cet hydrate est facilement décomposé par la chaleur, et devient du minium anhydre en poudre rouge. Le minium est employé aussi comme couleur.

FABRICATION DU MASSICOT ET DU MINIUM.

Ces deux oxydes se préparent en grande quantité pour le besoin des arts. Lorsque le massicot est destiné à faire du minium, on choisit pour le faire du plomb très-pur; l'opération se fait dans des fours à réverbère, dont la sole creuse reçoit le plomb. Ordinairement ces fours sont à foyers latéraux; la température doit être portée au rouge sombre; il est important de ne pas l'élever au point de fondre l'oxyde, qui, à l'état de litharge, ne se transforme plus que très-difficilement en minium : l'ouvrier conduisant l'opération rejette sur les côtés l'oxyde qui se forme à la surface du métal fondu, pour faciliter l'oxydation, et continue ainsi jusqu'à ce que le plomb ait été entièrement oxydé. Ce massicot brut, retiré du four, contient une quantité notable de plomb métallique qui, enveloppé d'oxyde, n'a pas eu le contact de l'air : il est nécessaire de l'en débarrasser le plus complétement possible; on le place dans une trémie au-dessus de meules sur lesquelles passe un léger courant d'eau qui entraîne l'oxyde, réduit en farine, dans des auges étagées de manière à fractionner les produits; dans la première auge se dépose la plus grande partie du plomb qui est seulement écrasé, et non pulvérisé, et ainsi de suite, de telle sorte que le massicot qui se dépose dans la dernière ne contient pas de plomb métallique.

La transformation de cet oxyde en minium s'opère, ou dans le même four qui sert à fabriquer le massicot et sur la même sole, ou sur la sole d'un four placé à l'étage supérieur et qui n'est chauffé que par la chaleur perdue du four inférieur; car il est nécessaire qu'elle ne dépasse pas + 300°. Le massicot est tantôt placé sur la sole elle-même, tantôt dans des caisses en tôle superposées, mais de ma-

Digitized by Google

nière à laisser entre elles un espace assez considérable pour que l'air puisse circuler et suroxyder le massicot dans chacune d'elles ; dans tous les cas, lorsque le changement est opéré, on ferme la porte du four.

La couche de massicot ne doit pas avoir une épaisseur de plus de 2 centimètres, et l'opération est toujours faite à deux reprises ; les parties qui sont en dessous n'ayant pas eu le contact de l'oxygène, on retourne le chargement, et l'on replace dans le fourneau les caisses que l'on a dû retirer pour opérer le changement : lorsque le chargement se fait seulement sur la sole, le travail n'éprouve pas la même interruption, la matière étant retournée à la pelle sur la sole elle-même. Lorsqu'on opère la transformation dans le four qui a servi à faire le massicot, on cesse le feu, et on laisse refroidir le four naturellement lorsque le chargement est opéré. Quoique la porte du fourneau soit fermée, comme elle ne l'est jamais hermétiquement, le tirage s'opère néanmoins suffisamment pour renouveler l'air et entretenir l'oxydation, et pas assez pour refroidir le four rapidement.

On fabrique aussi du minium en chauffant de la même manière, et avec les mêmes précautions du carbonate de plomb, qui est la *céruse* du commerce ; le minium produit dans ce cas est d'un rouge plus jaunâtre ; on le désigne dans le commerce sous le nom de *mine orange :* il ne contient jamais de traces de plomb métallique, tandis que l'on n'a pas la même certitude avec le minium ordinaire qui a été préparé avec du massicot dont la purification, par rapport au plomb, n'a pas toujours été faite avec les mêmes précautions ; ce qui offre un grand inconvénient lorsqu'on s'en sert pour fabriquer le cristal, parce que ce plomb, se réunissant au fond des creusets, ainsi que nous l'avons dit en traitant de la fabrication des verres, finit par former un globule de plomb métallique plus ou moins volumineux qui pénètre de plus en plus dans le fond qu'il finit par les percer. Pour se procurer du minium pur dans les laboratoires, il faut faire digérer celui du commerce avec une dissolution d'acétate de plomb neutre, qui dissout tout le protoxyde libre.

Les oxydes de plomb sont souvent altérés dans le commerce par l'addition des corps étrangers ; ils contiennent souvent en outre, naturellement, des oxydes de fer et de cuivre, dont la présence est très-nuisible, lorsqu'ils doivent être employés par la fabrication du cristal : on s'assure de la présence de ces oxydes en dissolvant le minium dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau et bouillant ; en

Digitized by Google

filtrant la liqueur, on laisse sur le filtre les corps étrangers qui ont pu être ajoutés, comme brique pilée, sulfate de baryte, etc. Le plomb se dépose à l'état de chlorure par le refroidissement, et dans la liqueur il reste les chlorures de fer et de cuivre, lorsque l'oxyde de plomb contient des oxydes de ces deux métaux, qui ne doivent en tout cas s'y trouver qu'en très-petite quantité : cette dissolution décantée est traitée par l'ammoniaque en excès, qui donne un précipité jaune-rougeâtre, s'il y a du fer; et, lorsque le dépôt de ce précipité est opéré, la liqueur est bleue, s'il y a du cuivre.

La litharge absorbe à la longue l'acide carbonique de l'air; et, dans quelques cas, la présence du carbonate de plomb étant nuisible, on a intérêt à en déceler la présence et à en doser la proportion, ce qui peut se faire, pour le reconnaître, par l'action de l'acide nitrique étendu d'eau, qui dégage l'acide carbonique avec effervescence; pour le doser on a recours à la calcination.

CARACTÈRES DES SELS DE PLOMB.

Le protoxyde de plomb est le seul qui forme des sels. Nous avons déjà dit que c'était une base énergique, qui formait des sels d'une neutralité parfaite; il produit facilement des sels basiques qui verdissent le sirop de violette; d'après cette réaction, M. Despretz, avant la découverte du potassium par H. Davy, avait publiquement émis cette opinion, que, puisque l'oxyde de plomb en excès dans les sels basiques de ce métal agissait comme les alcalis, il était probable que la potasse, la soude, etc., devaient aussi être des oxydes métalliques. Ces sels basiques sont à proportions parfaitement définies. Les sels de plomb ont souvent une saveur sucrée, principalement celui qu'il forme avec l'acide acétique, que l'on nommait à raison de cette propriété *sucre de Saturne*. Ces sels sont tous vénéneux, même à petite dose, et produisent des coliques violentes qui sont connues sous les noms de coliques de plomb, saturnines, ou des peintres, parce que ces derniers y sont souvent exposés à cause de l'emploi fréquent du blanc de plomb. On traite ordinairement ces coliques par des limonades sulfuriques ou du sulfate de soude, pour produire du sulfate de plomb qui étant insoluble et difficilement décomposable, doit nécessairement avoir moins d'action que toute autre combinaison, et peut être éliminé par les purgatifs et les vomitifs au besoin; mais, quoique bien que moins actif, à cause de son

Digitized by Google

insolubilité, il est cependant vénéneux et produit lui-même, d'après de nouvelles expériences sur des chiens, un empoisonnement lent qui offre tous les caractères d'un scorbut aigu et intense, et finit par donner la mort.

Les sels neutres de plomb sont incolores lorsque l'acide qui les forme est lui-même incolore. Souvent les sels basiques offrent une nuance jaunâtre plus ou moins foncée, qui dépend du plus ou moins de basicité du sel. Les alcalis caustiques y produisent un précipité blanc, soluble dans un excès de potasse ou de soude, mais non d'ammoniaque : les carbonates de ces réactifs donnent un précipité blanc qui est insoluble dans un excès : l'acide sulfurique et les sulfates donnent un précipité blanc, insoluble dans l'eau, mais noircissant par l'acide sulfhydrique ; ce qui les distingue des sels de baryte. L'acide sulfhydrique précipite tous les sels de plomb en noir. Ce réactif est assez sensible pour faire reconnaître des traces impondérables de ce métal, les sulfhydrates alcalins donnent lieu à la formation du même précipité de sulfure de plomb qui est insoluble dans un excès de ces réactifs, l'acide chlorhydrique et les chlorures y produisent un précipité blanc ; si la liqueur est bouillante, le précipité ne se forme pas, s'il y a peu de plomb, tant que la dissolution est chaude ; mais il se dépose, pendant le refroidissement sous forme de petites écailles blanches, nacrées ; les bromures donnent un précipité semblable ; les iodures alcalins donnent un précipité jaune d'or, pulvérulent, si la liqueur est froide ; si elle est bouillante, il ne se dépose que par le refroidissement en paillettes brillantes de la même couleur. Ce précipité est soluble dans un excès d'iodure alcalin ; la dissolution est incolore. Le chromate de potasse donne un précipité jaune, quelquefois orangé. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif. Le sulfocyanure de potassium donne, après quelque temps, un dépôt de petits cristaux jaunes, brillants. Le fer, le zinc et même l'étain réduisent le plomb à l'état métallique. Un sel de plomb chauffé au chalumeau avec du carbonate de soude, sur un charbon, donne un globule métallique malléable, gris.

NITRATE DE PLOMB, $PbO, NO^5 = 166$ ou $2069,5$.

Le nitrate de plomb cristallise en octaèdres réguliers, souvent translucides ou opaques, quelquefois cependant transparents : à

Digitized by Google

froid, 100 parties d'eau en dissolvent 13,33 ; il est beaucoup plus soluble à chaud ; il est beaucoup moins soluble dans l'eau qui contient de l'acide nitrique. Si l'on ajoute un peu de cet acide à une dissolution de ce sel saturée à froid, il se forme immédiatement un dépôt grenu, cristallin, de nitrate de plomb, qui est neutre, malgré la présence de l'excès d'acide. Le sel cristallisé est anhydre et ne contient que de l'eau d'interposition, qui le fait décrépiter quand on le met sur des charbons rouges. La chaleur le décompose : il se dégage de l'acide hyponitrique et de l'oxygène ; il reste du protoxyde de plomb. On prépare ce sel en traitant le plomb, la litharge, ou le minium par un excès d'acide nitrique ; la liqueur, filtrée bouillante, laisse déposer les cristaux par le refroidissement. Ce sel sert dans les laboratoires à préparer l'acide hyponitrique, et pour quelques essais par la voie sèche, dans les arts ; il est employé quelquefois pour fabriquer le chromate de plomb. Il est composé de :

Oxyde de plomb. .	67,47
Acide nitrique. . .	32,53
	100,00

L'acide nitrique ne produit pas de sel acide avec l'oxyde de plomb, mais il donne naissance à plusieurs sels basiques : le premier représenté par la formule $(PbO)^2, NO^5$, est une poudre blanche à peine soluble dans l'eau froide ; on l'obtient en versant dans une dissolution de nitrate neutre une quantité d'ammoniaque insuffisante pour neutraliser tout l'acide ; il est soluble dans l'eau bouillante : cette dissolution laisse déposer le sel en écailles blanches par le refroidissement ; lorsqu'on le prépare en faisant bouillir la dissolution de nitrate neutre avec de la litharge, la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux volumineux, qui sont de même octaédriques et anhydres.

En traitant le nitrate de plomb par un excès d'ammoniaque avec lequel on le laisse en digestion, il se dépose une poudre blanche qui est représentée par la formule $(PbO)^6, NO^5$; entre ces deux composés on en obtient un autre $(PbO)^4, NO^5$, qui contient 3 équivalents d'eau, en employant un moindre excès d'ammoniaque.

NITRITES DE PLOMB.

Les nitrites de plomb, que l'on a obtenus jusqu'ici directement, sont tous basiques ; ils sont jaunes ou jaune-rougeâtre : ils sont so-

Digitized by Google

lubles à chaud et très-peu à froid; on obtient un nitrite de la formule $(PbO)^2\ NO^4$, HO, qui est probablement un mélange de nitrite et de nitrate plutôt qu'un hyponitrate, comme l'indique la formule, et qui, en doublant les composants de la formule et les séparant, donneraient $(PbO)^2\ NO^3 + (PbO)^2\ NO^5 + 2\ HO$. Cette composition est la plus probable; car on ne connaît aucune autre combinaison de l'acide hyponitrique avec les bases; et, quand on décompose ce sel par le carbonate de potasse, on obtient 1 équivalent de nitrate et 1 de nitrite de potasse qui restent en dissolution, de nitrate le plomb se déposant à l'état de carbonate : la liqueur, filtrée et évaporée convenablement, laisse cristalliser d'abord le nitrate, puis le nitrite. Cette combinaison s'obtient en faisant bouillir 1 équivalent de nitrate de plomb, dissous dans beaucoup d'eau, avec 1 équivalent de plomb, coulé en feuilles très-minces, jusqu'à ce que tout le plomb soit dissous, et en filtrant bouillant; par le refroidissement, ce sel cristallise en paillettes d'un jaune d'or.

En augmentant la proportion de plomb métallique de sorte que pour 2 équivalents de nitrate de plomb il y en ait 3 de plomb, et que l'on maintienne l'ébullition jusqu'à ce que le plomb ait entièrement disparu; si l'on filtre bouillant, on obtient par le refroidissement de petits cristaux rouge-orangé, très-peu solubles, qui peuvent être représentés par la formule 7 PbO, 2 NO^4, 3 HO; ce qui ne répond pas à la proportion du mélange; mais la dissolution en s'évaporant donne toujours lieu à un dégagement de bioxyde de nitrogène, ce qui rend la réaction plus complexe. On ne peut cependant pas douter des analyses, qui peuvent être faites d'une manière très-exacte au moyen du procédé indiqué par M. Peligot, procédé fondé sur ce que le bioxyde de plomb, insoluble dans l'acide nitrique, se dissout, au contraire, dans l'acide nitreux, auquel il cède de l'oxygène en produisant du nitrate de plomb. Or nous avons vu que, l'acide hyponitrique ne formant pas de sels, la formule 2 NO^4 devait se décomposer en $NO^3 + NO^2$. En traitant le sel obtenu par un poids déterminé de ce bioxyde, il est évident que, par ce qui restera non dissous, on connaîtra la quantité qui aura été employée à produire la transformation de l'acide nitreux en acide nitrique par la formule $2\ (PbO^2) + No^3 = 2\ PbO + NO^5$, d'où l'on voit que 240 de bioxyde de plomb transforment 38 d'acide nitreux en acide nitrique, et que par une simple proportion dont le troisième terme serait la quantité de bioxyde employé à la transformation de l'acide nitreux, le quatrième terme trouvé serait la quantité de cet acide.

Digitized by Google

En ajoutant à la dissolution de nitrate de plomb un excès de ce métal, et faisant bouillir pendant assez longtemps pour que l'on soit certain que la réaction est terminée, la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux ou rouges ou roses, dont la composition est représentée par la formule $4\ PbO + NO^3$: c'est donc un nitrite quadribasique, et non pas, comme les sels précédents, un mélange de nitrate et de nitrite. Tous ces sels, qui sont basiques, sont facilement altérés par l'acide carbonique de l'air, qu'ils absorbent rapidement; quand ils sont en dissolution, ils verdissent fortement le sirop de violette. Le nitrite quadribasique dont nous venons de parler peut servir à obtenir le nitrite neutre de plomb exempt de nitrate : pour cela il suffit de faire passer à travers sa dissolution chaude un courant de gaz acide carbonique, qui précipite tout l'oxyde de plomb en excès; la dissolution est filtrée dès que la réaction est achevée; on l'évapore ensuite dans le vide pour concentrer au point de faire cristalliser : on obtient alors des lames prismatiques jaunes, anhydres, dont la formule est PbO, NO^3. C'est au moyen de ce nitrite que l'on peut obtenir tous les autres nitrites neutres en le décomposant par le sulfate de la base que l'on veut combiner, si ce sulfate est soluble; autrement on se sert du chlorure comme pour le barium, le strontium, etc.

On peut obtenir beaucoup d'autres nitrites basiques de plomb; mais on ne les a pas étudiés jusqu'ici d'une manière précise; ils n'offrent d'ailleurs d'intérêt qu'au point de vue théorique.

CHLORURE DE PLOMB, $PbCl$ = 139,5 ou 1737,7.

Ce sel est blanc, à peine soluble dans l'eau froide, dont 100 parties n'en dissolvent que 0,74; il est plus soluble à chaud; il se dépose de cette dissolution en petits cristaux blancs, éclatants, écailleux ou en prismes aplatis. Il est fusible avant la chaleur rouge; il se réduit en vapeur à une température un peu plus haute. On peut le distiller; si on le chauffe ainsi au contact de l'air, il y répand des fumées épaisses et abondantes. Le chlorure de plomb fondu prend l'aspect corné en se solidifiant; il est assez mou pour être coupé au couteau : les anciens chimistes et minéralogistes lui donnaient le nom de *plomb corné*, comme ils donnaient au chlorure d'argent celui d'*argent corné*.

On peut obtenir directement le chlorure de plomb en faisant agir

Digitized by Google

le chlore sec sur le métal chauffé, ou en traitant le protoxyde de plomb par l'acide chlorhydrique qui le produit ainsi à l'état de poudre blanche cristalline; mais, comme ce sel est à peine soluble, on l'obtient facilement par double décomposition, en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin dissous, dans la dissolution du nitrate ou de l'acétate de plomb; il forme alors un précipité volumineux, caséeux, blanc, qui ne s'altère pas à la lumière comme le chlorure d'argent, avec lequel on pourrait sans cela le confondre. On l'obtient en ramifications arborescentes, au moyen d'un procédé indiqué par M. Böttger; pour cela, on introduit au fond d'une petite éprouvette à pied un fragment de chlorhydrate d'ammoniaque, sur lequel on verse une dissolution de 1 partie de nitrate de plomb dans 4 d'eau. Il est composé de :

Plomb.	74,56
Chlore.	25,44
	100,00

Le chlorure de plomb peut se combiner en diverses proportions avec l'oxyde de plomb PbCl + PbO, PbCl + 2 PbO, PbCl + 3 PbO, enfin PbCl + 7 PbO. On trouve un oxychlorure de plomb dans les mines de plomb à Mendip-Hill dans le Sommersteshire, à Cromfort dans le Derbyshire, à Badenweiser dans le pays de Bade, et à Southampton aux États-Unis. Ce n'est pas un oxychlorure pur. On y a trouvé :

Chlorure de plomb. . .	35
Oxyde de plomb.	57
Carbonate de plomb. . .	6
Gangue.	2
	100

Il correspond à peu près au second des oxychlorures. Le premier contient 2 équivalents d'eau; il est blanc, mais devient jaune par la dessiccation : si on le fond, il perd sa couleur par le refroidissement; on l'obtient en versant une dissolution de chlorure de sodium dans de l'acétate de plomb dissous. L'oxychlorure PbCl + 7 PbO est le seul qui ait de l'importance; il est employé comme couleur sous les noms de *jaune de Cassel, jaune minéral, jaune de Turner*. Il est d'une belle couleur jaune, mais qui offre, comme toutes les couleurs produites par le plomb, l'inconvénient de noircir par les émanations sulfureuses. On prépare ce produit par deux procédés, qui donnent des nuances différentes; on obtient le jaune de Cassel en fondant un

Digitized by Google

mélange intime de 10 parties d'oxyde de plomb pur et 1 de chlorhydrate d'ammoniaque. Pendant la réaction une portion de l'ammoniaque se décompose, et son hydrogène réduit plus de plomb qu'il n'en faut pour produire le chlorure. Aussi trouve-t-on toujours au fond du creuset une petite quantité de plomb métallique. Le jaune de Turner est obtenu en formant une bouillie épaisse avec de la litharge et du sel marin au moyen d'une petite quantité d'eau, et laissant digérer le tout pendant quelques jours : pendant la réaction il se produit de la soude caustique que l'on enlève par le lavage : l'oxyde de plomb, en se transformant en oxychlorure, devient blanc et augmente de volume ; on dessèche cette matière ; puis on la fond dans un creuset ; elle devient alors d'un beau jaune. Turner, qui a découvert ce procédé, employait 2 parties de litharge et 1 de sel marin : Vauquelin a montré que le mélange le plus convenable est composé de 7 de litharge et 1 de sel marin.

PERCHLORATE DE PLOMB, PbO, ClO^7 = 195,5 ou 2537,7.

Ce sel est très-soluble ; l'eau en dissout son poids à la température ordinaire ; il a une saveur douce, puis fortement astringente ; une dissolution saturée à l'ébullition laisse déposer par le refroidissement des cristaux en prismes aciculaires blancs : on l'obtient en traitant l'oxyde hydraté par l'acide perchlorique.

CHLORATE DE PLOMB, PbO, ClO^5 = 179,5 ou 2337,7.

Le chlorate de plomb est très-soluble dans l'eau et même dans l'alcool ; il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui contiennent 1 équivalent ou 4,6 pour 100 d'eau de cristallisation qui peut être entièrement séparée par une température de + 150°. Lorsqu'on le chauffe un peu plus fortement, il se décompose ; le résidu est un oxychlorure noir qui contient 2 équivalents de chlorure et 1 de bioxyde de plomb auquel ce composé doit sa couleur, et qui a pour formule $2\,PbCl + PbO^2$. Ce nouveau composé se décompose à la chaleur rouge, en dégageant la moitié de l'oxygène du bioxyde, qui devient protoxyde : on a alors la formule $2\,PbCl + PbO$; on l'obtient aussi en traitant l'oxyde de plomb hydraté par l'acide chlorique.

Digitized by Google

CHLORITE DE PLOMB, $PbO, ClO^3 = 163,5$ ou 2137,7.

Le chlorite de plomb, découvert par M. Millon, est très-peu soluble dans l'eau; il cristallise en petites lames jaunes : ce sel se décompose avec détonation à + 126°; il est noirci, comme les autres sels de plomb, par l'acide sulfhydrique; mais l'acide chloreux, devenu libre, transforme au bout de peu de temps le sulfure de plomb, et produit un sulfate qui est blanc. On l'obtient, soit en traitant l'oxyde hydraté par l'acide chloreux en excès, soit, comme l'a fait M. Millon, en traitant le chlorite de baryte par le nitrate de plomb, dont il ne faut pas mettre un excès; le chlorite de plomb se dépose en peu de temps.

HYPOCHLORITE DE PLOMB, $PbO, ClO = 147,5$ ou 1937,7.

Ce sel très-soluble est peu stable; il se décompose spontanément en donnant du bioxyde de plomb qui se dépose et du chlore qui se dégage; sa saveur est sucrée; il réagit sur les matières colorantes, comme tous les hypochlorites.

BROMURE DE PLOMB, $Pb\,Br = 182,3$ ou 2272,8.

Le bromure de plomb est presque insoluble dans l'eau à froid; il est un peu soluble dans l'eau bouillante; il se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches et fusibles, en un liquide rouge qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline d'un jaune-citron d'une belle nuance, et qui pourrait être avantageusement utilisée en peinture. On l'obtient par double décomposition : il est composé de :

Plomb.	57,1
Brome.	42,9
	100,0

Le bromure de plomb se combine avec l'oxyde à équivalents égaux. Cet oxychlorure contient $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau que l'on dégage par la chaleur. L'oxybromure anhydre qui reste est rouge, puis jaune quand il est refroidi. On l'obtient en traitant l'acétate de plomb dissous par une dissolution de bromure de sodium que l'on y verse lentement.

Digitized by Google

BROMATE DE PLOMB, $PbO, BrO^5 = 239,3$ ou $2872,8$.

Ce sel est peu soluble; 100 parties d'eau en dissolvent 1,33 à la température ordinaire, il est plus soluble à chaud, il se dépose par le refroidissement en prismes brillants qui contiennent 1 équivalent ou 3,8 pour 100 d'eau : la chaleur le décompose; à + 180° il dégage de l'oxygène et du brome; il fait explosion à une température plus élevée. On l'obtient par double décomposition.

IODURE DE PLOMB, $PbI = 229,3$ ou $2872,7$.

L'iodure de plomb est moins soluble encore que le chlorure et le bromure; car, à la température ordinaire, il faut plus de 1200 parties d'eau pour en dissoudre 1 d'iodure de plomb : il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; en effet, selon M. Denot, il faut un peu moins de 200 parties d'eau pour en dissoudre 1 partie. Cette dissolution bouillante laisse déposer l'iodure en paillettes hexagonales, très-brillantes, d'un jaune d'or. On l'obtient par double décomposition; il se dépose alors en poudre d'un jaune citron. Il est composé de :

Plomb.	45,36
Iode.	54,64
	100,00

Cet iodure est soluble dans l'acide iodhydrique. L'iodhydrate d'iodure de plomb cristallise en aiguilles blanches groupées en houppes : par l'exposition à l'air, l'acide iodhydrique se dégage; la chaleur produit le même résultat. L'iodure de plomb se dissout facilement dans les iodures alcalins, et produit des iodures doubles, qui sont cristallisables et incolores. C'est pourquoi, lorsqu'on cherche à reconnaître le plomb par un iodure, il faut employer ce dernier en dissolution très-étendue et en petite quantité; car, si le plomb ne se trouvait qu'en petite proportion, le précipité qui devrait prendre naissance n'aurait pas le temps de paraître, parce qu'il serait immédiatement dissous.

L'iodure de plomb forme plusieurs combinaisons avec l'oxyde de ce métal; ces oxyiodures ont pour formule $PbI + PbO$; $PbI + 2\,PbO$ et $PbI + 5\,PbO$, qui sont d'un jaune pâle et s'obtiennent par les mêmes moyens que les oxychlorures.

Digitized by Google

IODATE DE PLOMB.

Ce sel sans importance est blanc, pulvérulent, presque insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide et s'obtient par double décomposition.

FLUORURE DE PLOMB, PbFl = 122 ou 1534,4.

Le fluorure de plomb est blanc, pulvérulent, très-peu soluble dans l'eau, même quand on y ajoute de l'acide fluorhydrique; il se dissout cependant dans les acides nitrique et chlorhydrique à froid : si l'on chauffe, le fluorure est décomposé, de l'acide fluorhydrique qui prend alors naissance se dégage. On le prépare en traitant le carbonate ou l'oxyde hydraté de plomb, ou une dissolution d'acétate de plomb par l'acide fluorhydrique. Il est composé de :

Plomb. . . .	85,24
Fluor.	14,76
	100,00

Ce fluorure se combine avec l'oxyde de plomb. Le produit est sensiblement soluble dans l'eau; il n'a pas la saveur sucrée des autres sels de plomb; elle est astringente. On l'obtient, soit en traitant le fluorure par l'ammoniaque, soit en fondant le fluorure avec l'oxyde.

CHLOROFLUORURE DE PLOMB, PbCl + PbFl.

Cette combinaison est un peu soluble dans l'eau; elle est soluble dans l'acide nitrique; elle fond quand on la chauffe fortement : on l'obtient en versant du fluorure de sodium dans une dissolution de chlorure de plomb.

BOROFLUORURE DE PLOMB.

Le borofluorure de plomb est soluble, cristallisable en longs prismes ou en tables : sa saveur est douce, puis astringente; on l'obtient en traitant le carbonate ou l'hydrate par l'acide hydrofluoborique.

SILICOFLUORURE DE PLOMB.

Le silicofluorure est extrêmement soluble et ne cristallise pas; il se prend en masse gommeuse par l'évaporation; sa saveur est sucrée : on l'obtient comme le borofluorure.

Digitized by Google

SULFURE DE PLOMB, PbS = 120 ou 1494,5.

Le sulfure de plomb se trouve dans la nature en masses considérables; il est souvent en cristaux réguliers qui sont des cubes ou des modifications de ce solide; il est toujours au moins cristallin; sa cassure est laminaire, lamelleuse ou grenue : ce dernier est argentifère, quelquefois en même temps, dans ce dernier cas, un peu fibreux; il contient alors de l'arsenic ou de l'antimoine : c'est le minerai de plomb le plus abondant; et c'est presque toujours lui qui sert pour l'extraction du métal; les minéralogistes le nomment *galène*. Sa densité est 7,59; il est d'un gris bleuâtre; il a un éclat métallique très-vif. Le sulfure de plomb, chauffé à la chaleur rouge, fond facilement; par un refroidissement lent, il présente une texture cristalline; à une température très-élevée et surtout dans un courant de gaz, il se sublime : chauffé au contact de l'air, il se grille facilement en donnant des produits qui varient suivant l'élévation de température et la durée du grillage; de telle sorte que l'on a un mélange de sulfate et d'oxyde de plomb en proportions variables; si l'opération n'est pas prolongée suffisamment, on a un mélange de ces deux corps avec du sulfure non grillé. Chauffé sur un charbon au chalumeau, à la flamme oxydante, on finit par avoir un globule de plomb facile à reconnaître à sa couleur et à sa malléabilité. Cette opération demande quelques précautions, parce que ce minéral décrépite fortement si on le chauffe trop brusquement : il est facile, au moyen de cet essai, de voir s'il contient de l'arsenic ou de l'antimoine; dans les deux cas, il y a formation de fumées blanches : si elles sont dues a de l'arsenic, on le reconnaît à l'odeur d'ail qu'elles répandent.

Le sulfure de plomb est facilement dissous par l'acide nitrique. Si celui-ci est étendu d'eau au point de ne marquer que 20 à 22° au pèse-acide, et que l'on ne chauffe que très-légèrement, le plomb se dissout seul, et le soufre est entièrement séparé sans se transformer en acides sulfureux ou sulfurique.

On peut l'obtenir artificiellement par voie sèche et par voie humide. Pour la voie sèche, on mêle le plomb en limaille avec de la fleur de soufre et l'on chauffe; au moment où le soufre entre en vapeurs, la combinaison s'opère avec ignition; le sulfure produit est en masse poreuse : on le prépare par voie humide, en faisant passer du gaz sulfhydrique à travers la dissolution d'un sel de plomb, s'il est soluble, ou dans de l'eau tenant un sel de plomb insoluble en suspension. Ce dernier procédé sert souvent pour obtenir purs certains

Digitized by Google

acides qui forment des sels insolubles avec l'oxyde de ce métal. Le sulfure préparé par voie humide est en poudre noire. Lorsqu'on chauffe à une température voisine du rouge un mélange de 1 équivalent de sulfure de plomb et de 2 de protoxyde, il se dégage de l'acide sulfureux ; les 3 équivalents de plomb sont mis en liberté : $PbS + 2\,PbO = SO^2 + 3\,Pb$. Cette réaction s'opère dans le traitement métallurgique de la galène. Chauffé avec 1 équivalent de plomb, il se combine avec lui et donne un sous-sulfure Pb^2S, qui fond en un culot un peu malléable : ce sous-sulfure se décompose, quand on le chauffe à une température supérieure à celle qui est nécessaire pour fondre le plomb, mais pas assez élevée pour fondre le sous-sulfure; il se produit une liquation par suite de laquelle la plus grande partie du plomb en excès se sépare et coule ; le sulfure qui reste retient un peu de ce plomb mécaniquement : cette réaction se produit dans le traitement métallurgique du plomb.

Selon M. Bredberg, on obtient un autre sous-sulfure en chauffant un mélange de 3 équivalents de plomb avec 1 de sulfure : il faut opérer dans un creuset brasqué; ce sulfure fond en un culot grisâtre, assez mou pour être entamé par le couteau, susceptible de se liquater, comme le précédent, par une chaleur convenable : sa formule est Pb^4S.

Le sulfure de plomb ne se combine pas facilement avec les sulfobases. Cependant, à la chaleur rouge, les sulfures de potassium et de sodium en dissolvent toujours une petite proportion. Le sulfure de plomb est employé sous le nom d'*alquifoux* pour le vernis des poteries. Il est composé de :

Plomb.	86,66
Soufre.	13,34
	100,00

CHLOROSULFURE DE PLOMB, $PbCl + 3\,PbS$.

Cette combinaison, sensiblement insoluble dans l'eau, est jaune ou jaune-rougeâtre et quelquefois rouge : on obtient certainement cette couleur en ajoutant un peu d'acide nitrique à la dissolution. Ce produit s'obtient en faisant passer du gaz sulfhydrique en petite quantité dans une dissolution très-étendue de chlorure de plomb, ou bien en mettant du sulfure de plomb humide récemment précipité en digestion dans une dissolution de chlorure de plomb. Cette combi-

Digitized by Google

naison est peu stable; car l'ébullition avec l'eau suffit pour en lever le chlorure de plomb qui se dissout; il ne reste que le sulfure noir.

SULFATE DE PLOMB, $PbO, SO^3 = 152$ ou 1894,5.

Ce sel se rencontre dans quelques mines de plomb sulfuré à Leadhilles, à l'île d'Anglesey, ce qui lui a fait donner le nom d'*anglesite*, à Wanlochead en Angleterre, à Linaris en Espagne, etc. Quelquefois il est cristallisé en octaèdres rectangulaires, plus souvent en masse; il est incolore ou jaunâtre, transparent et vitreux, fragile : sa densité est 6,3. Le sulfate de plomb est presque tout à fait insoluble dans l'eau; cependant il ne peut pas servir à doser exactement l'acide sulfurique, dont il laisse toujours une petite portion. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, et par le refroidissement c'est du chlorure de plomb qui se dépose, et non du sulfate; il est soluble dans l'acide sulfurique concentré : si l'on ajoute de l'eau, le sulfate de plomb se dépose immédiatement. Il est un peu soluble dans l'acide nitrique et le nitrate d'ammoniaque. Ses meilleurs dissolvants sont : l'acétate d'ammoniaque : 100 parties d'une dissolution de ce sel marquant 5° à l'aréomètre en dissolvent plus de 2 parties, et le tartrate d'ammoniaque, qui le dissout en plus grande quantité : en évaporant la dissolution, elle se prend en une gelée épaisse. Le sulfate de plomb, chauffé au rouge, n'éprouve aucune altération; si on le mêle avec du charbon, la chaleur fait réagir les deux corps l'un sur l'autre, en donnant des produits qui varient selon la température et la proportion de charbon que l'on a employée pour le mélange : avec 6 pour 100 de charbon, selon M. Berthier, on obtient du plomb métallique et de l'acide sulfureux; avec une plus grande proportion de charbon, on obtient ou un sous-sulfure ou du sulfure : en chauffant au rouge un mélange de sulfure et de sulfate de plomb à équivalents égaux, on obtient du plomb métallique et de l'acide sulfureux : $PbS + PbO, SO^3 = 2Pb + 2SO^2$. Cette réaction se produit aussi dans le traitement métallurgique : si l'on a 2 équivalents de sulfate et 1 de sulfure, on a nécessairement, outre le plomb métallique, une quantité correspondante d'oxyde de plomb, et, de même, dégagement d'acide sulfureux $PbS + 2\,(PbO, SO^3) = 3\,SO^2 + 2\,PbO + Pb$.

Le sulfate de plomb s'obtient par double décomposition, en très-grande quantité, dans les fabriques de toiles peintes pour la prépa-

Digitized by Google

ration de l'acétate d'alumine, qui sert de mordant. Ce sulfate de plomb, longtemps rejeté, est maintenant employé, quand il est blanc, pour frauder le chromate de plomb, auquel on peut en ajouter des quantités notables sans altérer la couleur, mais en diminuant seulement la nuance; quand il est coloré par son mélange avec quelques corps colorants, on en retire le plomb, en le traitant par voie humide par le fer ou le zinc. Le sulfate de plomb, chauffé avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, est décomposé; on obtient du carbonate de plomb et un sulfate alcalin : cette réaction s'opère encore plus facilement par la fusion du mélange des deux matières. Le sulfate de plomb a longtemps été employé, comme ceux de baryte et de chaux, dans la fabrication des papiers peints qui servent aux marchands en détail. Cette fabrication a été défendue, en raison des propriétés vénéneuses des sels de plomb. Le sulfate de plomb est composé de :

Oxyde de plomb. . . .	73,48
Acide sulfurique. . . .	26,52
	100,00

Le sulfate de plomb, chauffé avec ½ équivalent de sulfate de soude, fond, selon M. Berthier, en une masse transparente quand elle est chaude, opaque et vitreuse quand elle est froide. Le sulfate d'ammoniaque forme avec celui de plomb une combinaison qui peut cristalliser. On l'obtient en traitant une dissolution d'acétate de plomb par un excès d'acide sulfurique, et en neutralisant ensuite par l'ammoniaque.

SULFITE DE PLOMB, $PbO, SO^2 = 144$ ou 1894,5.

Le sulfite de plomb est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau; il se décompose par la chaleur en un mélange de sulfate et de sulfure de plomb : $4\,(PbO,SO^2) = 3\,PbO,SO^3 + PbS$. Pour obtenir cette réaction, il ne faut pas trop élever la température, parce qu'une nouvelle réaction se produirait en dégageant de l'acide sulfureux, et l'on aurait un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb. Le sulfite de plomb est composé de :

Oxyde de plomb. . .	79,8
Acide sulfureux. . .	20,2
	100,0

Digitized by Google

HYPOSULFATE DE PLOMB, $PbO, S^2O^5 = 184$ ou $2194,5$

L'hyposulfate neutre de plomb est soluble; il cristallise par l'évaporation spontanée : ces cristaux contiennent 4 équivalents ou 16,38 pour 100 d'eau; ils ne sont ni efflorescents ni déliquescents. On l'obtient en traitant le carbonate de plomb par l'acide hyposulfurique. Il est composé de :

Oxyde de plomb. . . .	60,87
Acide hyposulfurique. .	39,13
	100,00

HYPOSULFITE DE PLOMB, $PbO, S^2O^2 = 160$ ou $1994,5$.

Ce sel est presque absolument insoluble dans l'eau; c'est le plus insoluble des sels que forme l'oxyde de plomb, et pourrait servir à le doser plus exactement qu'aucun autre si l'on prenait la précaution de ne pas mettre un excès de l'hyposulfite alcalin, qui servirait à le précipiter, parce qu'il y est très-soluble, en produisant ainsi des hyposulfites doubles; celui qu'il forme avec la potasse cristallise en aiguilles prismatiques soyeuses qui contiennent 2 équivalents ou 4,9 pour 100 d'eau : avec la soude, on obtient un sel très-peu soluble et anhydre; avec l'ammoniaque, un sel cristallisable en prismes rhomboïdaux contenant 3 équivalents ou 6 pour 100 d'eau. Dans tous ces hyposulfites, 1 équivalent de sel de plomb est combiné avec 2 du sel alcalin.

L'hyposulfite de plomb est pulvérulent, blanc, anhydre. Chauffé en vase clos, il ne se décompose qu'à une température supérieure à $+200°$; il devient gris. Si l'on chauffe jusqu'au rouge, on obtient, comme avec l'hyposulfate, un mélange de sulfure et de sulfate de plomb; il se dégage en même temps de l'acide sulfureux. La réaction se passe sur 4 équivalents du sel, et donne $4\,(PbO,S^2O^2) = 3\,(PbS) + PbO,SO^3 + 4\,(SO^2)$. Ce sel est composé de :

Oxyde de plomb. . . .	70
Acide hyposulfureux. .	30
	100

SÉLÉNIURE DE PLOMB, $PbSe = 643,3$ ou $1785,5$.

On rencontre ce composé dans quelques mines de plomb au Hartz; il ressemble beaucoup à la galène, avec laquelle on pourrait le

Digitized by Google

confondre ; on l'a trouvé également dans les mines de cuivre d'Atwidaberg et de Fahlun. On le distingue facilement de la galène, en le chauffant au chalumeau à la flamme oxydante, par l'odeur de raifort qu'il répand.

SÉLÉNIATE DE PLOMB, PbO, SeO^3.

Le séléniate de plomb est une poudre blanche qui est aussi insoluble que le sulfate, et se prépare par double décomposition. Il est sans importance.

SÉLÉNITE DE PLOMB, PbO, SeO^2.

Ce sel, blanc, pulvérulent est très-peu soluble dans l'eau pure; mais il se dissout en quantité notable, quand il contient de l'acide sélénieux ; à une température rouge sombre, il fond en masse jaunâtre et transparente, qui blanchit et devient opaque quand elle est froide. Si l'on élève la température au rouge blanc, il se décompose : une partie de l'acide sélénieux se volatilise avec ébullition de la masse ; cette ébullition s'arrête après un certain temps ; il reste un sel basique fondu, qui diffère du sel neutre en ce qu'il reste transparent malgré le refroidissement. L'analyse de ce composé n'a pas été faite : on suppose qu'il est bibasique.

TELLURURE DE PLOMB, PbTe.

On trouve ce composé dans la nature à Nagyag en Transylvanie, et dans la mine de Savodinsby dans l'Altaï : il ressemble beaucoup à la galène ; il a la même forme cristalline ; son éclat est plus vif, et sa couleur plus blanche.

TELLURATES DE PLOMB.

L'acide tellurique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb ; il produit, 1° un tellurate basique, qui s'obtient par double décomposition, sous forme d'un précipité volumineux, blanc, sensiblement insoluble ; 2° un sel neutre blanc moins insoluble que le sous-sel ; enfin un bi et un quadri tellurates qui sont peu solubles. Ces sels n'ont aucun usage.

Digitized by Google

CARBONATE DE PLOMB, $PbO, CO^2 = 134$ ou 1669,5.

Le carbonate de plomb se trouve dans la nature, cristallisé et en masse ; il a un éclat adamantin ou vitreux ; il est souvent transparent, et quelquefois d'un gris jaunâtre. Les cristaux appartiennent au même système que la variété de chaux nommée *arragonite*. Il est très-fragile; c'est le minerai de plomb le plus abondant après la galène. Ce sel, qui est insoluble, peut être obtenu par double décomposition en traitant le nitrate de plomb par une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque : le précipité que l'on obtient ainsi est un composé de carbonate et d'hydrate d'oxyde de plomb, que l'on convertit en carbonate neutre en faisant passer dans la liqueur, qui le tient en suspension, de l'acide carbonique, ou en décomposant par un excès de ce gaz un sel basique de plomb : il est alors en poudre blanche, et ne contient pas d'oxyde hydraté; il est à peine soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique ; il est soluble dans les alcalis fixes, mais non dans l'ammoniaque. Ces dissolutions, évaporées jusqu'à siccité, laissent une masse brune qui par le lavage donne un oxyde de plomb d'apparence cristalline et d'un rouge vif. La chaleur le décompose facilement. Chauffé au chalumeau, à la flamme de réduction, il laisse un globule de plomb métallique. Ce n'est pas ce carbonate de plomb qui constitue la céruse. Il est composé de :

Oxyde de plomb.	83,6
Acide carbonique.	16,4
	100,0

CÉRUSE.

La *céruse* ou *blanc de plomb*, qui est employé en quantité considérable pour la peinture, n'est pas du carbonate de plomb seul, mais un mélange de carbonate et d'hydrate dont la proportion varie de 12 à 18 pour 100, selon la nature du procédé au moyen duquel on l'a obtenu. Cette préparation était connue des anciens. Ce produit présente des dangers très-grands pour les ouvriers employés à sa fabrication; cependant ils ont été diminués considérablement par les habiles dispositions de M. Lefèvre, à Lille, puis de MM. Hamelin et Besançon, à Paris : avant ces améliorations, les ouvriers de ces fabriques étaient hors de service après trois ans; et, pendant ce temps, ils étaient souvent forcés de se soumettre à des

Digitized by Google

traitements prolongés pour se guérir des souffrances que leur causait l'action toxique de ce composé.

La fabrication de la céruse est généralement fondée sur la réaction que l'acide carbonique exerce sur les sels de plomb, que l'on rend facilement basiques ; celui qui sert pour cette opération est toujours l'acétate tribasique de plomb, $3PbO + \overline{A}$, que l'on peut considérer comme composé de 1 équivalent d'acétate de plomb neutre, tenant 2 équivalents d'oxyde de plomb en dissolution : cet oxyde de plomb se trouve ainsi dans les conditions les plus favorables pour absorber l'acide carbonique au contact duquel il se trouve.

Le procédé le plus anciennement connu est le procédé hollandais : pour le pratiquer, on fond le plomb dans une chaudière en fonte, placée sur un foyer surmonté d'une hotte en tôle qui communique directement avec la cheminée du fourneau : cette hotte est presque hermétiquement fermée par une porte à 2 ventaux, qui s'ouvre immédiatement au-dessus du bord de la chaudière. Au moyen de cette disposition, les ouvriers sont préservés des poussières qui viennent à la surface lorsque parmi le plomb en fusion se trouvent des restes de lames provenant du courant de la fabrication, et qui sont toujours recouvertes d'une petite quantité de céruse qui n'a pu être détachée. Le métal doit être chauffé à une température un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour le fondre ; on le coule dans des lingotières en fonte, ayant intérieurement une longueur de de 50 à 60 centimètres, quelquefois même un mètre sur 10 ou 12 de large ; ces lames ne doivent pas avoir une épaisseur de plus de 2 à 3 millimètres. Quelquefois, au lieu d'une lingotière unie, celle dont on se sert est cannelée en croix, comme l'un des côtés d'un moule à gaufres : on obtient ainsi une sorte de grille en plomb, laquelle présentant plus de surface, rend l'action plus prompte.

Les lames A sont roulées en spirales et placées verticalement dans des pots de grès vernis ; elles reposent sur deux rebords B pratiqués à l'intérieur à quelques centimètres du fond (*fig* 279). Ces vases ont une capacité d'environ 1 litre. Dans le fond C de ces pots on introduit $\frac{1}{4}$ de litre de vinaigre de mauvaise qualité ; dans le Nord, c'est du vinaigre de bière. Les pots dont on se sert dans les fabriques où l'on coule le plomb en grilles n'ont que la moitié de la hauteur de ceux dans lesquels on introduit le plomb roulé en

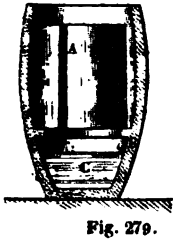


Fig. 279.

Digitized by Google

spirale : ces grilles ne peuvent être placées qu'au-dessus des pots.

L'opération se fait dans des caisses en maçonnerie au-dessus du sol, ou dans des fosses. Ces caisses ont 2 mètres sur chaque côté, et de 4 et 6 mètres de hauteur : on dépose au fond un lit de fumier de cheval, sur lequel on place les pots chargés de plomb et de vinaigre ; on recouvre les rangées de pots au moyen de plusieurs lits de feuilles de plomb coulées et non laminées ; on y pose des traverses de bois pour soutenir des planches sur lesquelles on met une autre couche de fumier, destinée à recevoir de nouvelles rangées de pots garnis de plomb et de vinaigre, puis des feuilles de plomb, et un nouveau plancher pour faire succéder les couches les unes au-dessus des autres jusqu'à ce que les caisses soient garnies presque jusqu'au haut (*fig.* 280) : on recouvre le tout d'une couche de fumier. Des espèces de canaux sont disposés entre chaque couche en se contrariant, pour faciliter la circulation de l'air, qui peut pénétrer d'ailleurs, dans toute la hauteur des caisses, par une porte qui occupe la hauteur entière sur un des côtés, et qui n'est fermée que par des planches. L'opération marche d'elle-même.

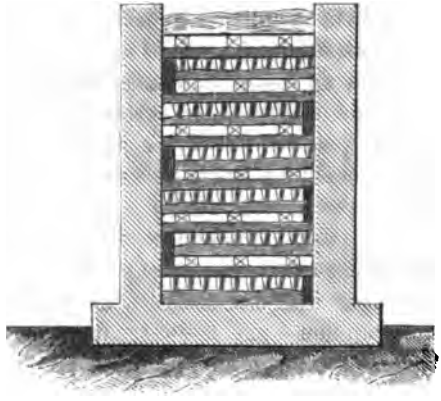


Fig. 280.

L'action simultanée de l'air, et des vapeurs d'eau et d'acide acétique, détermine d'abord l'oxydation du plomb ; l'oxyde, une fois formé, se combine avec l'acide acétique, qui forme, par suite de l'oxydation continue du plomb, de l'acétate tribasique. Le fumier, par sa fermentation, dégage continuellement de l'acide carbonique, dont l'action sur l'acétate basique produit du carbonate de plomb ; l'acétate neutre restant dissout de nouvelles quantités d'oxyde de plomb, qui se produit sans cesse ; et de proche en proche cette série d'actions successives transforme les feuilles de plomb en céruse sur presque toute leur épaisseur : on laisse agir ainsi pendant 1 mois ou 35 jours, et l'on démonte alors la couche.

Le fumier produit toujours une petite quantité d'acide sulfhy-

Digitized by Google

drique pendant la fermentaion ; il en résulte que la céruse prend une légère teinte grisâtre, parce quelle se trouve mêlée avec un peu de sulfure de plomb. C'est pourquoi l'on préfère, dans quelques usines, établir les couches avec de la tannée : elle produit, il est vrai, moins de chaleur et d'acide carbonique dans le même temps; la chaleur étant moindre, l'acide acétique se réduit en vapeur en moindre quantité, ce qui fait ainsi durer 40 à 45 jours l'opération; mais, comme elle ne produit pas d'acide sulfhydrique, la céruse que l'on obtient est d'un plus beau blanc.

Pour une fabrication courante, il est nécessaire d'avoir un nombre de couches correspondant à la durée moyenne des opérations, afin d'éviter les chômages ; il faut, de plus, que les moyens de séparation, purification et séchage de la céruse soient de même en rapport avec les quantités fabriquées par jour. Le chargement de chaque caisse ou fosse demande en moyenne dix mille kilogrammes de plomb, dont les $\frac{2}{3}$ environ doivent être transformés en céruse par chaque opération, quand elle marche régulièrement ; ce qui dépend : 1° d'une température assez mais pas trop élevée, pour réduire le vinaigre en vapeur sans qu'il s'en perde ; 2° de l'accès de l'air nécessaire pour oxyder le plomb.

Les couches faites avec le fumier sont exposées à donner une température trop élevée au centre dans lequel l'air ne pénétre d'ailleurs pas facilement ; on pourrait remédier à ces deux inconvénients au moyen d'une cheminée centrale, indépendamment des cheminées établies aux extrémités. Les couches faites avec la tannée donnent une chaleur moins élevée, mais plus égale.

Lorsqu'on démonte les fosses, les lames plates, les grilles et les plaques en spirale que l'on déroule, sont placées dans des baquets de petites dimensions : on les accroche à un *monte-sac*, qui les porte dans une chambre où une toile sans fin les fait successivement passer entre des cylindres cannelés qui détachent les couches de céruse du plomb non attaqué : les matières passent de là dans un cylindre à claire-voie, qu'on nomme *bluttoir*, le long duquel les lames glissent pour sortir par l'extrémité inférieure, tandis que la céruse tombe à travers le blutoir dans un autre compartiment contenant de l'eau. Les lames de plomb qui ont encore assez d'épaisseur sont replacées dans les casses ; celles qui sont trop minces sont fondues.

Les plaques de céruse divisées en petits fragments sont enlevées du compartiment placé au-dessous du blutoir, et portées dans un réservoir. Une chaîne sans fin à godets, disposée comme celles des ma-

Digitized by Google

chines à draguer, les puise dans ce réservoir, elle les monte à un moulin dont les meules horizontales la broyent sous l'eau : elles passent ainsi successivement dans six ou sept moulins disposés de la même manière, qui ne reçoivent que la bouillie liquide débarassée par la décantation des parcelles de plomb qui l'accompagnent ordinairement; la céruse qui sort du dernier moulin est placée dans des formes semblables à celles qui servent pour mettre le sucre en pains, mais qui n'ont qu'une capacité de $\frac{1}{2}$ litre environ ; elle y est tassée; puis on la laisse égoutter et se solidifier. On retourne ces formes sur des tablettes pour y déposer les cônes de céruse qu'on laisse sécher spontanément à l'air libre, jusqu'à ce qu'ils soient parfaitement raffermis : ce n'est que lorsqu'ils sont arrivés au point convenable qu'il faut les porter dans une étuve chauffée graduellement, quand les planches en sont complétement chargées : si l'on chauffait trop fortement en commençant, les pains se fendraient; ce qu'il faut éviter.

La céruse est souvent vendue en poudre : on ne la met pas alors en pains; on la dispose en couche mince dans des terrines plates, où la dessiccation se fait vite.

La pulvérisation de la céruse était l'opération qui offrait le plus de danger pour les ouvriers. Les dispositions dues à MM. Hamelin et Besançon ont obvié si parfaitement à ce danger qu'il est presque absolument détruit.

Les plaques de céruse sèche, enlevées des terrines, sont placées dans une trémie d'où elles tombent sur une toile sans fin dont le mouvement les conduit entre des cylindres cannelés en fonte. La poudre tombe dans des tamis à brosse superposés, d'où elle tombe dans une caisse, vide si elle doit rester sèche, ou dans un récipient contenant de l'huile d'œillette, si elle doit être en pâte. Tous ces appareils sont munis d'enveloppes qui empêchent les poussières de se répandre au dehors, et communiquent avec une même chambre séparée, d'où part un tuyau qui pénètre dans une cheminée dont le tirage entraîne les poussières folles qui flottent dans l'air; pour éviter le danger qu'elles pourraient présenter encore, on fait arriver dans cette chambre un jet de vapeur qui, en se condensant, fait retomber sur le sol la plus grande partie de ces poussières.

M. Thénard proposa un autre procédé à M. Roard pour fabriquer la céruse. Ce procédé, qui est industriel, appliqué fort habilement, est aussi fondé sur l'action de l'acide carbonique sur l'acétate

Digitized by Google

tribasique de plomb. Cet acétate est préparé directement en faisant réagir à froid une dissolution d'acétate de plomb neutre sur de la litharge. L'opération se fait dans une cuve d'une capacité de 200 hectolitres et pourvue d'un agitateur dont le mouvement, renouvelant le contact, favorise la dissolution de l'oxyde. La dissolution marque 18° à l'aréomètre. Dès que la dissolution est achevée, on la soutire, au moyen d'un robinet, dans une cuve carrée en cuivre étamé, pour y laisser déposer le plomb métallique et les autres corps étrangers qui peuvent se trouver dans la litharge : la liqueur claire est alors coulée dans un appareil également en cuivre étamé, qui est une caisse de 6 mètres de long sur 7 de large et 60 centimètres de haut : on pose sur cette caisse un couvercle plat auquel sont adaptés 800 petits tubes qui pénètrent aux $\frac{2}{3}$ de la profondeur du liquide et qui sont reliés par 40 avec des tubes plus gros communiquant ensemble. Lorsque le couvercle est agrafé, on met le système de gros tubes en communication avec un tuyau qui part de la partie supérieure du réservoir d'air d'une cagnardelle soufflante, qui est une vis d'Archimède : cette vis aspire l'acide carbonique dégagé d'un petit four à chaux dont la partie supérieure est parfaitement close, et dans lequel la pierre à chaux est mêlée avec $\frac{2}{5}$ de son volume de coke. On doit choisir de la pierre à chaux grasse, qui, d'après sa composition, donne plus d'acide carbonique, auquel s'ajoute celui qui provient de la combustion du coke : cet acide carbonique est toujours mêlé d'un peu d'acide sulfureux; de telle sorte que, si ce procédé a l'avantage de donner une céruse plus blanche, il a l'inconvénient de produire un mélange de carbonate et de sulfite de plomb qui ne tarde pas à se changer en sulfate. C'est peut-être à la présence de ce sel qu'il faut attribuer, au moins en partie, l'infériorité de cette céruse.

L'acide carbonique décompose l'acétate de plomb tribasique; il précipite les $\frac{2}{3}$ de la base : l'acétate neutre qui reste sert à dissoudre une nouvelle quantité de litharge pour recommencer une nouvelle opération. Chacune d'elles est continuée pendant 12 à 14 heures, après lesquelles on interrompt l'insufflage d'acide carbonique pour laisser déposer la céruse et décanter l'acétate neutre en dissolution claire; puis, au moyen d'un robinet, on fait écouler la céruse délayée dans un réservoir dont la hauteur est plus grande que le diamètre, afin de pouvoir décanter une nouvelle quantité de dissolution d'acétate neutre, après quoi la céruse est lavée à plusieurs eaux pour être égouttée, séchée et broyée comme pour le procédé précé-

Digitized by Google

dent : elle n'offre jamais la même opacité que celle qui est obtenue par le procédé hollandais ; elle présente, au contraire, une sorte de transparence qui fait qu'elle couvre moins.

Pour obvier à cet inconvénient, M. Dumas a conseillé d'employer la dissolution plus concentrée et chaude : les résultats obtenus par ce moyen ont été de qualité supérieure.

Le procédé que l'on suit en Angleterre est une modification de celui de M. Roard, qui est souvent nommé procédé de Clichy. On broie la litharge avec 1 pour 100 de son poids d'une dissolution d'acétate de plomb neutre : on dispose ce mélange en couches minces dans des auges en schiste, ou en toute autre matière inattaquable par l'acide acétique. Ces auges sont superposées dans une caisse : elles ont un peu moins de longueur que les caisses pour pouvoir laisser des passages se contrariant comme dans les chambres de condensation : on y fait arriver un courant d'acide carbonique comme à Clichy, et pour favoriser sa réaction on renouvelle sans cesse ses surfaces au moyen de râteaux mus par une machine. Cette disposition ne pourrait être employée dans les localités où le combustible est d'un prix élevé.

Enfin on décompose le sulfate de plomb en le broyant avec la dissolution d'un carbonate alcalin.

Dans le procédé de Clichy, on retire souvent des matières non dissoutes par l'acétate de plomb, une certaine quantité de chlorure d'argent. On ajoute quelquefois un peu d'indigo à la céruse pour corriger la teinte jaunâtre qu'elle peut présenter.

Nous avons vu que tous les sels de plomb sont vénéneux, et que les peintres qui se servent de grandes quantités de céruse, et surtout les ouvriers des usines dans lesquelles on prépare ce produit, étaient toujours plus ou moins promptement atteints de coliques très-graves qui amènent des désordres considérables dans l'économie animale, et souvent même causent la mort. On combat cette intoxication par des limonades sulfuriques et des bains sulfureux ; ce dernier transforme en sulfure l'oxyde de plomb arrivant à la surface de la peau par la transpiration : on enlève ensuite ce produit au moyen de lavage au savon vert. Ces procédés ne suffisent pas : 1° parce que le sulfate de plomb produit par les limonades passe de même dans la circulation, et transporte ainsi partout le composé qui, bien que moins actif que les autres qui sont moins insolubles, a cependant, ainsi que nous l'avons dit, des effets funestes.

M. Melsens, professeur à l'école vétérinaire de Bruxelles, se sert

Digitized by Google

d'un autre moyen, qui a l'avantage de faire passer par les urines les composés plombeux répandus dans l'organisme.

On a vu que l'iodure de plomb, plus insoluble dans l'eau que le chlorure, et à plus forte raison que le sulfate, est très-soluble dans les iodures alcalins; c'est sur cette propriété que M. Melsens s'est fondé pour expulser le plomb et le mercure fixés, pour ainsi dire, dans les divers organes, même depuis de nombreuses années : l'extrême solubilité de l'iodure double facilite l'expulsion du plomb que l'on retrouve dans les urines dès que le traitement a commencé. Il est de la plus grande importance de n'employer ce réactif qu'à des doses excessivement petites, car, au lieu de guérir le malade, on le tuerait promptement, parce qu'alors tout le plomb arriverait à la fois dans un seul organe qu'il détruirait. Les résultats que ce chimiste a obtenus avec ce réactif dans le traitement des affections saturnines ou mercurielles n'ont laissé aucun doute sur son efficacité. Nous renvoyons les détails de ce traitement à l'article du mercure.

Le prix assez élevé de la céruse a donné naissance à beaucoup de fraudes qui consistent à la mêler avec du sulfate de plomb ou de baryte, de la craie : il est heureusement facile de reconnaître la présence de ces divers corps en traitant la céruse suspecte par l'acide nitrique étendu d'eau ou l'acide acétique; si elle contient des sulfates de plomb ou de baryte, ils ne se dissolvent pas; on en détermine la proportion en les lavant, puis les séchant. Si l'on veut reconnaître la nature du sulfate, on le traite par un sulfure alcalin, qui noircit le dépôt si c'est du sulfate de plomb, et est sans action si c'est du sulfate de baryte. Lorsque tout a été dissout, il se peut qu'il y ait mélange de carbonate de chaux, pour s'en assurer, on peut évaporer la dissolution à siccité et traiter le résidu par l'alcool qui dissout le nitrate de chaux seulement, ou bien précipiter le plomb par l'acide sulfhydrique, et rechercher la chaux dans la dissolution, séparée du sulfure de plomb par filtration, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque : ce dernier, calciné au rouge, puis humecté avec un peu de carbonate d'ammoniaque, chauffé enfin au rouge sombre, laisse le carbonate de chaux que l'on peut peser.

Nous avons dit que ce produit est employé comme couleur, et aussi qu'il servait à la fabrication du minium désigné sous le nom de *mine orange*.

Lorsqu'on abandonne des feuilles de plomb dans de l'eau distillée, au contact de l'air, elles se recouvrent de petites écailles blanches,

Digitized by Google

nacrées, qui sont une autre combinaison d'oxyde hydraté et de carbonate de plomb dont la formule est $PbO,HO + PbO,CO^2$, qui ne peut être employée en peinture, parce que l'on ne peut le faire adhérer. La céruse varie de composition, et peut être représentée : 1° par la formule $PbO,HO, 2PbO, CO^2$; elle est composée alors, pour 100 de :

Oxyde de plomb.	86,4
Acide carbonique.	11,3
Eau.	2,3
	100,0

2° par la formule $PbO,HO, 3\ PbO,CO^2$, qui correspond pour 100 à la composition suivante :

Oxyde de plomb.	85,61
Acide carbonique.	12,67
Eau.	1,72
	100,00

Le carbonate de plomb se trouve, dans la nature, combiné avec le sulfate. Ce produit est souvent cristallisé en petits rhomboèdres : on le nomme *leadhillite*, du lieu dans lequel on l'a trouvé en Écosse. Il est composé de :

Carbonate de plomb.	72,5
Sulfate de plomb.	27,5
	100,0

On trouve à Linarès un sulfate de plomb qui contient 5 pour 100 de carbonate de plomb et de cuivre : et à Leadhills, en Écosse, un plomb sulfo-carbonate cuprifère, que l'on a nommé *calédonite*, il est cristallisé en tables ou prismes rhomboïdaux ou hexagonaux d'un vert bleuâtre, composés de :

Carbonate de plomb.	32,8
Carbonate de cuivre.	11,4
Sulfate de plomb.	55,8
	100,0

On a également trouvé à Mendiphill et à Matlock, en Angleterre, une combinaison de carbonate et de chlorure de plomb cristallisée et qui peut être représentée par la formule $PbCl + PbO,CO^2$, que l'on nomme *kerasine*, on l'obtient artificiellement.

Digitized by Google

BORATE DE PLOMB PbO, BoO^3.

Le borate de plomb est insoluble, fusible en un verre incolore et transparent; obtenu par double décomposition, il est pulvérulent.

SILICATES DE PLOMB.

L'oxyde de plomb, à l'aide de la chaleur, se combine presque en toutes proportions avec l'oxyde de plomb; ces silicates sont extrêmement fusibles. L'affinité de ces deux corps l'un pour l'autre est très-grande; c'est pourquoi, lorsqu'on fond de l'oxyde de plomb dans un creuset, si l'argile est trop siliceuse il est facilement percé. Le silicate de plomb, comme on l'a vu, entre dans la composition de beaucoup de vernis, de poteries, des cristaux, des émaux.

PHOSPHATE DE PLOMB.

L'acide phosphorique et le plomb peuvent former plusieurs combinaisons, qui sont représentées : 1° par $(PbO)^3, HO, PO^5$, que l'on obtient en précipitant un sel de plomb dissous, par une dissolution de phosphate de soude $(NaO)^2\ HO, PO^5$; 2° par $(PbO)^3, PO^5$ qui est produit par l'action de l'ammoniaque sur le sel précédent; on obtient de même, par précipitation, les pyro et métaphosphates.

Le phosphate de plomb fond facilement au chalumeau, et donne un globule jaunâtre, qui présente des faces de polyèdres quand il est refroidi. Vauquelin a indiqué ce caractère pour reconnaître ce sel et l'acide phosphorique.

On trouve dans un grand nombre de mines de plomb un minéral cristallisé, quelquefois en prismes hexagonaux assez volumineux, presque toujours striés parallèlement à l'axe, jaunes, verdâtres, rougeâtres ou violacés, dont la cassure présente un éclat vitreux et que l'on avait pris pour du phosphate de plomb simplement : l'analyse a montré que c'était un plomb chlorophosphaté, qui peut être représenté par la formule en $(PbO)^3, PO^5) + PbCl$, ou environ:

Phosphate de plomb.	90
Chlorure de plomb.	10
	100

PHOSPHITE DE PLOMB.

Le phosphite de plomb est pulvérulent, blanc, insoluble; la chaleur le décompose en donnant du gaz hydrogène phosphoré

Digitized by Google

et un phosphate basique : on l'obtient par double décomposition.

HYPOPHOSPHITE DE PLOMB.

Ce sel est peu soluble; mais on peut cependant l'obtenir cristallisé en prismes; il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme de paillettes blanches : on l'obtient en traitant le carbonate de plomb, et non l'oxyde, par l'acide hypophosphoreux. Lorsqu'on se sert de l'oxyde, on obtient un phosphyte basique.

ARSÉNIATE DE PLOMB $(PbO)^3\ AsO^5$ et $(PbO)^2,\ AsO^5$.

Ces deux composés sont blancs et insolubles; le second se prépare, en traitant une dissolution d'acétate de plomb par l'arséniate de potasse ou de soude : en traitant celui-ci par l'ammoniaque, on obtient le premier. On rencontre dans la nature le plomb arséniaté; il n'est jamais pur, il est jaune plus ou moins pâle, il est ordinairement en petites masses aciculaires, quelquefois il est compacte; on l'a trouvé aux montagnes Noires en Brisgau, à Saint-Prix sous Beuvray, dans le département de Saône-et-Loire, etc.

CHLOROARSÉNIATE DE PLOMB.

On trouve plus fréquemment ce minéral en croûtes mamelonnées, quelquefois vitreux, ou cristallisé en prismes hexagonaux, d'un jaune verdâtre ou d'un vert jaunâtre, en Saxe, dans le Cornwall, et en France : il est composé d'arséniate et de chlorure de plomb, contenant presque toujours de l'acide phosphorique en petite quantité. Celui de Johan Georgenstadt est composé de :

Phosphate de plomb.	89
Chlorure de plomb.	10
Acide phosphorique.	1
	100

CYANURE DE PLOMB, PbCy = 130 ou 1619,5.

Ce composé est insoluble dans l'eau et les cyanures alcalins, avec lesquels il ne se combine pas; mais il peut se combiner au contraire avec les cyanures qui jouent le rôle d'acide par rapport aux cya-

Digitized by Google

nures alcalins; il est blanc, pulvérulent; il est inaltérable à l'air; la chaleur le décompose et en dégage du nitrogène, il reste un carbure de plomb pulvérulent et pyrophorique, si l'on n'a pas chauffé trop fortement : on l'obtient par double décomposition. Il est composé de :

Plomb.	80
Cyanogène.	20
	100

FERROCYANURE DE PLOMB, Pb^2, $FeCy^3$ ou 2 PbCy + FeCy = 314 ou 3914.

Ce composé est insoluble dans l'eau et dans le ferrocyanure de potassium; il est pulvérulent, anhydre; chauffé au contact de l'air, il brûle et laisse un résidu jaune brunâtre, fusible, qui réagit sur la teinture de tournesol comme les alcalis, et qui cependant n'est qu'un mélange de 1 équivalent de sesquioxyde de fer et de 2 de protoxyde de plomb.

FERRICYANURE DE PLOMB, Pb^3, Fe^3 Cy^4 ou 3 PbCy + Fe^3 Cy^3.

Ce sel est incolore, un peu soluble dans l'eau, et l'on peut même le faire cristalliser; on peut cependant l'obtenir par double décomposition, au moyen de dissolutions concentrées.

SULFOCYANURE DE PLOMB, PbS, CyS ou Pb, CyS^2 = 162 ou 2019,5.

Le sulfocyanure de plomb est soluble à chaud : on peut le préparer par double décomposition. Si les dissolutions sont bouillantes, le sulfocyanure de plomb se dépose par le refroidissement en petits cristaux jaunes, puis en d'autres plus volumineux, très-éclatants : ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation : la chaleur décompose ce sel, il se dégage du nitrogène, du soufre, et enfin du sulfure de carbone : il reste du sulfure de plomb mêlé de charbon. On l'obtient combiné avec 1 équivalent d'oxyde de plomb, sous forme d'un précipité blanc, volumineux, caséiforme, en traitant l'acétate ammoniacal de plomb par le sulfocyanure de potassium : sa formule est Pb,CyS^2 + PbO.

Digitized by Google

L'oxyde de plomb forme aussi des combinaisons avec tous les acides métalliques que nous avons déjà étudiés; trois d'entre eux seulement ont de l'importance par les applications que l'on en fait dans les arts, ce sont : les chromates, stannate, et antimoniate; quatre autres, parce qu'on les rencontre dans la nature, l'aluminate le vanadate, le molybdate, et le tungstate.

ALUMINATE DE PLOMB.

On trouve dans les mines de plomb de Huelgoët, en Bretagne, un minéral en masses mamelonnées, qui sont jaunâtres ou jaune-rougeâtre, translucides, assez dures; il a l'apparence de la gomme, ce qui lui a fait donner le nom de *plomb-gomme*. C'est un aluminate de plomb hydraté. Il est composé de :

Oxyde de plomb	40
Alumine.	27
Eau.	19
Oxyde de fer, de manganèse, chaux. .	4
	100

On a retrouvé depuis à Nuissier en Beaujolais, une combinaison semblable.

CHROMATE DE PLOMB, $PbO, CrO^3 = 162,1$ ou 2022,5.

Ce sel était connu depuis longtemps sous le nom de *plomb rouge* de Sibérie : il venait de Bérésoff; mais on n'en connaissait pas la composition. C'est en faisant l'analyse de ce composé que Vauquelin découvrit le chrome : il est souvent en cristaux d'un beau rouge, prismatiques, translucides, facile à pulvériser et donnant une poussière jaune; il existe aussi au Brésil et au Mexique : on lui a trouvé les compositions suivantes :

	Bérésoff.	Mexique.
Oxyde de plomb.	68,5.	81
Acide chromique.	31,5.	15
	100,0	96
	Perte	4

On le prépare artificiellement depuis qu'on a trouvé de grandes quantités de fer chromé. Cette couleur magnifique a l'inconvénient de toutes les couleurs produites par le plomb, de noircir par les

Digitized by Google

émanations sulfhydriques. Ce sel, insoluble dans l'eau, est d'un jaune dont la nuance varie selon le mode de préparation que l'on suit : ordinairement on prend l'acétate de plomb ; quelques fabricants préfèrent le nitrate ; on les décompose par le chromate neutre ou le bichromate de potasse ou par le bichromate de chaux : on fait varier la nuance en employant les dissolutions plus ou moins concentrées et plus ou moins chaudes ; il est connu sous le nom de *jaune de chrome*. M. Liebig a proposé, pour l'obtenir plus économiquement, de traiter le sulfate de plomb par une dissolution de chromate neutre de potasse et de laisser les sels en digestion pendant quelque temps.

Les acides le dissolvent en petite quantité. Quand on le traite par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool à chaud, on le décompose. L'acide chromique mis en liberté est réduit par l'alcool à l'état de sesquioxyde, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en produisant du sesquichlorure de chrome soluble ; il se dégage en même temps de l'éther chlorhydrique ; et par le refroidissement il se dépose du chlorure de plomb. La potasse et la soude le dissolvent en le décomposant ; il se forme du chromate et du plombite alcalins. Le chromate de plomb est employé pour la peinture à l'huile et à l'aquarelle ; et même, pour teindre les étoffes, on vient de voir que les alcalis le décomposaient : ces teintures ne résistent donc pas à l'action des lessives et du savon. Mêlé avec du bleu de Prusse humide ainsi que lui, il donne une couleur verte assez belle, qui est connue sous le nom de *cinabre vert*. Le chromate de plomb neutre est composé de :

Oxyde de plomb.	69
Acide chromique.	31
	100

Cette composition est exactement celle du plomb rouge de Sibérie.

CHROMATE DE PLOMB BIBASIQUE, $(PbO)^2, CrO^3$ = 274.2 ou 3417.

Ce sous-chromate est d'un beau rouge-cinabre ; on l'obtient par voie humide et par voie sèche : par la voie humide, on peut employer différents moyens : 1° on traite 2 équivalents de chromate neutre par 1 équivalent de potasse en dissolution très-étendue, qui

Digitized by Google

enlève 1 des 2 équivalents d'acide chromique; 2° on fait bouillir 2 équivalents de chromate neutre de plomb avec 1 de chromate neutre de potasse : ce dernier se transforme en bichromate, et le chromate de plomb devient bibasique; 3° enfin en triturant 1 équivalent de chromate de plomb neutre, récemment précipité et humide avec 1 équivalent d'hydrate de protoxyde de plomb humide, Pour l'obtenir par la voie sèche, on fond du nitrate de potasse pur, et l'on y ajoute le chromate de plomb, dont une partie de l'acide décompose une portion du nitrate : l'acide nitrique se dégage en se décomposant, la matière devient noire; on retire le creuset du feu pour arrêter la réaction, et le sous-chromate de plomb se dépose en poudre cristalline; on décante le nitre qui est encore en fusion, et on lave le dépôt, quand il est refroidi, en renouvelant l'eau rapidement. Si on laissait l'eau de lavage trop longtemps en contact avec le dépôt, le chromate de potasse qu'elle contient reproduirait du chromate neutre, et la matière redeviendrait jaune. Il est composé de:

Oxyde de plomb. . . .	81,7
Acide chromique. . . .	18,3
	100,0

Cette composition est à peu près celle du plomb chromaté du Mexique, dont l'analyse indique une perte de 4 pour 100, qui est peut-être due à une partie de l'acide chromique.

Le chromate de plomb est souvent falsifié dans le commerce au moyen de substances qui ne font qu'atténuer sa couleur sans l'altérer : c'est principalement au moyen des sulfates de baryte artificiel, de chaux et de plomb ou des carbonates de chaux ou de plomb; on a même employé l'amidon. Ces altérations sont faciles à reconnaître. Nous avons vu que le chromate de plomb n'est que peu soluble dans les acides ; si l'on y a introduit des carbonates, l'acide nitrique étendu ou l'acide acétique les dissoudront facilement avec une effervescence qui à elle seule montrerait la fraude : en continuant l'action tout le temps qu'elle dure, filtrant, et pesant le résidu lavé puis séché, on détermine l'importance de la fraude, au moyen d'un sulfure alcalin versé dans la liqueur filtrée ; on reconnaît si c'est avec le carbonate de plomb, qui noircira.

Lorsque l'on y a introduit des sulfates, il faut avoir recours au mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, dont nous avons indiqué la réaction ; la liqueur qui en résulte, étant étendue d'eau distillée, est filtrée bouillante : la liqueur contient tout le chromate

Digitized by Google

de plomb transformé en chlorure de chrome qui reste dissous, et en chlorure de plomb qui se dépose par le refroidissement. Ce chlorure, recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide, puis séché et pesé, donne le poids du chlorure de plomb d'où l'on pourrait déduire l'oxyde de plomb et la proportion du chromate, si l'altération n'avait pas été produite par le sulfate de plomb; mais, comme ce dernier est décomposé par l'acide chlorhydrique, cette donnée serait inexacte, dans ce cas seulement : il faut donc, pour déterminer la quantité réelle de chromate, ajouter de l'ammoniaque en excès à la dissolution de chlorure de chrome, et faire bouillir pour filtrer l'oxyde de chrome précipité, le laver et le calciner pour le peser. Du poids de cet oxyde, on détermine celui de l'acide chromique : 100 d'oxyde de chrome représentent 131 d'acide chromique, ou 422,6 de chromate de plomb neutre, contenant 291,6 d'oxyde de plomb. Ces données, comparées au poids de l'oxyde de plomb déduit du chlorure, peuvent montrer s'il y a du sulfate de plomb et quelle en est la proportion. 100 d'oxyde de plomb correspondent à 135,7 de sulfate. Une partie du sulfate de plomb échappe cependant à l'action de l'acide chlorhydrique; on le retrouve sur le premier filtre : si l'on s'est servi de sulfate de baryte ou chaux, il ne s'en est rien dissous, l'alcool ayant empêché la dissolution du sulfate de chaux; on peut les peser, après les avoir lavés et calcinés; si l'on veut s'assurer de la nature du sulfate; par un sulfure alcalin, on reconnaît d'abord s'il est à base de plomb; si ce réactif est sans action on les fait fondre avec du carbonate de soude pur, et l'on reprend par l'eau qui dissout le sulfate de soude et laisse les autres bases à l'état de carbonates que l'on peut dissoudre et reconnaître. La fraude opérée par l'amidon est si facile à reconnaître en calcinant le mélange qui donne l'odeur spéciale de cette substance, que l'on y a pas souvent recours au moyen que nous venons d'indiquer.

STANNATE DE PLOMB, $PbO, SnO^2 = 194,8$ ou $2329,8$.

Cette combinaison se prépare en grand en calcinant dans un four à réverbère un alliage composé de 100 de plomb et de 57 d'étain, et que l'on nomme *alliage combustible*, parce que, porté au rouge, il brûle beaucoup plus facilement que chacun des deux métaux pris séparément : on nomme ce composé *potée d'étain*; il sert à polir surtout le cristal et les glaces. On obtient aussi ce stannate

Digitized by Google

par voie humide, en traitant une dissolution de nitrate de plomb par du stannate de potasse que l'on y verse goutte à goutte; il se dépose en poudre blanche : sa formule est PbO, SnO^2. Il est composé de :

Oxyde de plomb. .	57,5
Acide stannique. . .	42,5
	100,0

ANTIMONIATE DE PLOMB, PbO, Sb^2O^5 = 281,6 ou 3507,5.

La couleur connue sous le nom de *jaune de Naples* est un antimoniate de plomb; elle est très-belle, lorsqu'on se sert de sels ne contenant pas d'oxyde de fer ou de cuivre, qui en altéreraient la nuance. M. Brunner le prépare au moyen d'un mélange de 1 partie de tartrate de potasse et d'antimoine (émétique) et 2 de nitrate de plomb que l'on mêle parfaitement; il y ajoute ensuite 4 parties de chlorure de sodium ou sel marin, et broie le tout jusqu'à ce que le mélange ait une parfaite homogénéité. Tous ces produits doivent avoir été purifiés complétement par des cristallisations répétées. Le mélange est calciné à un feu modéré dans un creuset de terre pendant deux heures : la masse entre en fusion; après le refroidissement elle doit se détacher facilement du creuset en le renversant; on broie le tout, que l'on traite par l'eau, laquelle dissout le chlorure de sodium : ce dernier n'est ajouté que dans le but de préserver le mélange de l'action réductive des gaz du fourneau et du charbon. Il est nécessaire de ne pas chauffer trop fortement, parce que le produit ne serait pas d'une belle qualité. On peut l'obtenir en traitant par l'acide nitrique un alliage de plomb et d'antimoine fait dans les proportions convenables : il est blanc; mais, en le calcinant, il prend une belle couleur jaune. Ce procédé serait certainement le meilleur, si l'on pouvait purifier ces deux métaux aussi facilement que leurs sels. Ce jaune de Naples n'est pas l'antimoniate neutre dont nous avons donné la formule, mais un antimoniate basique; l'antimoniate neutre s'obtient par double décomposition :

VANADATE DE PLOMB, PbO, VaO^3.

Le vanadate neutre de plomb est peu soluble et s'obtient par double décomposition; il se dépose sous forme gélatineuse jaune, qui

Digitized by Google

blanchit en se contractant ; pour l'obtenir, on verse la dissolution d'un bivanadate alcalin en petite quantité dans de l'acétate de plomb dissous ; le précipité, étant lavé, colore l'eau en jaune. Ce vanadate fond facilement et donne une masse jaune ; on obtient un bivanadate en remplaçant l'acétate par le nitrate de plomb : il est d'un beau jaune et sans usages.

On trouve à Limapan, au Mexique, à Wanlokead en Écosse et à Bérésoff en Sibérie, un minéral qui est très-complexe ; il contient 75 pour 100 de vanadate sesquibasique de plomb mêlé avec 25 pour 100 d'oxychlorure, et d'arséniate de plomb, d'oxyde de fer et d'alumine. C'est dans ce minerai que Del Rio avait cru reconnaître le vanadium.

MOLYBDATE DE PLOMB ; $\dot{P}bO, \dot{M}oO^3$.

Ce sel est insoluble, et peut s'obtenir artificiellement par double décomposition ; on le trouve dans la nature, c'est un minéral jaune pâle, quelquefois jaune-orangé, cristallisé en octaèdres rectangulaires, souvent tronqués et tabulaires ; lorsqu'on le chauffe, il décrépite et fond en un globule jaune ; il se trouve principalement à Bleiberg en Carinthie, puis en Saxe, en Transylvanie, en Écosse. Il est composé de :

Oxyde de plomb.	64
Acide molybdique. . . .	34
	98

A Pamplona, au Mexique, on trouve un minéral concrétionné, jaune-verdâtre, qui est composé de :

Molybdate de plomb. . .	57,4
Carbonate de plomb. . .	18,0
Phosphate de plomb. . .	5,0
Chromate de plomb. . .	4,0
Chlorure de plomb. . .	7,0
Gangue.	8,6
	100,0

Digitized by Google

TUNGSTATE DE PLOMB, PbO, WO^3.

On trouve à Zinwald en Bohême de petits cristaux en octaèdres aigus, à base carrée, d'un jaune verdâtre, qui sont du tungstate de plomb, composé de :

Oxyde de plomb. . .	48
Acide tungstique. . .	52
	100

On peut le préparer par double décomposition; mais c'est alors un bitungstate, qui est blanc et pulvérulent.

ALLIAGES.

Le plomb s'allie facilement avec un grand nombre de métaux; un petit nombre de ces alliages servent dans les arts : ce sont ceux de plomb et d'étain, de plomb et d'antimoine, de plomb, étain et bismuth, parmi les métaux que nous avons déjà étudiés.

ALLIAGES DE PLOMB ET DE ZINC.

Ces alliages sont beaucoup plus durs que le plomb, et sont susceptibles d'un assez beau poli ; ils sont cependant malléables, quand la proportion de zinc ne dépasse pas celle du plomb : celui qui est composé de 45 de plomb et 55 de zinc se laisse bien laminer; mais les feuilles se rompent quand on les plie trois ou quatre fois.

Tous ces alliages sont décomposés par la chaleur blanche, qui fait distiller le zinc dont les vapeurs entraînent une proportion notable de plomb.

ALLIAGES DE PLOMB ET D'ÉTAIN.

Ces deux métaux, qui fondent à des températures peu élevées, peuvent s'allier presque en toutes proportions; généralement leur point de fusion est inférieur à celui de l'étain, qui est le plus fusible de ces deux métaux. Deux de ces alliages sont employés comme soudure par les plombiers et les ferblantiers. La soudure des plombiers est composée de :

Plomb.	66,6
Étain.	33,3
	99,9

Elle correspond à peu près à la formule Pb, Sn. Cet alliage fond à + 241° : celle dont se servent les ferblantiers est faite avec parties

Digitized by Google

égales de plomb et d'étain; elle correspond à la formule Pb, Sn^2, et fond à + 196°. L'alliage le plus fusible est composé de 2 parties de plomb et de 3 d'étain; il correspond à la formule Pb, Sn^3, et fond à + 186°.

Tous ces alliages, soumis à des températures voisines de leur fusion, se liquatent facilement. Celui qui est composé de 2 parties de plomb et de 1 d'étain forme l'alliage combustible dont on se sert pour préparer la potée d'étain.

Les ustensiles d'étain sont aussi un alliage d'étain dans lequel on fait un peu varier la proportion de plomb, qui est de 12 à 18 pour 100; cette addition est nécessaire pour que l'étain puisse être travaillé sur le tour.

ALLIAGE DE PLOMB ET D'ANTIMOINE.

Cet alliage est celui qui sert à faire les caractères d'imprimerie. L'antimoine, en s'alliant au plomb, lui donne assez de dureté pour qu'il résiste assez longtemps à l'effet des presses, mais pas assez pour couper le papier. Il est composé de :

Plomb.	76
Antimoine.	24
	100

L'alliage fait avec parties égales est cassant; 5 pour 100 d'antimoine dans le plomb diminuent sa malléabilité.

ALLIAGE DE PLOMB ET DE BISMUTH.

Le bismuth, allié dans une certaine proportion au plomb, augmente beaucoup sa ténacité sans lui ôter sa malléabilité : lorsque la quantité de bismuth n'est pas plus considérable que celle du plomb, il fond à + 130° environ. Ces combinaisons sont connues depuis longtemps; car Muschenbroek cite un alliage qu'il avait produit en fondant 3 parties de plomb et 2 de bismuth, et dont la ténacité était dix fois plus grande que celle du plomb.

L'alliage qui est composé de 2 de plomb et 1 de bismuth est extrêmement ductile; on peut le réduire en feuilles très-minces; il fond à + 166°.

ALLIAGES DE PLOMB, ÉTAIN ET BISMUTH.

Ces alliages fondent à des températures plus basses encore que la température nécessaire pour fondre les alliages de plomb et d'é-

Digitized by Google

tain, ou de plomb et de bismuth. L'alliage composé de 17,7 d'étain, 31 de plomb et 49,7 de bismuth, fond à + 75°. Celui qui est connu improprement sous le nom d'*alliage de Darcet*, et qui a été découvert par Newton, est composé de 3 d'étain, 5 de plomb, 8 de bismuth : il fond avant la température de l'eau bouillante. Cet alliage sert à obtenir les clichés. Celui qui est composé de 1 de plomb, 1 d'étain et 2 de bismuth, fond à + 93°,8. En variant les proportions, on obtient des alliages dont les températures de fusion sont différentes ; on en fait des plaques fusibles qui résistent à des températures correspondant à celles qui résultent des diverses pressions auxquelles les chaudières doivent être soumises. Mais ces alliages se liquatent facilement, et il est nécessaire de renouveler ces plaques, qui, n'ayant plus la même composition dans toutes leurs parties, ne rempliraient plus le but qu'on se propose.

SÉPARATION DU PLOMB DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Le plomb est facile à séparer des métaux alcalins et de tous les métaux dont les sulfates ou les chlorures sont solubles, au moyen des sulfates ou des chlorures alcalins qui le précipitent : on le sépare plus complétement par l'acide sulfhydrique de tous les métaux qui ne sont pas précipités par ce réactif. On sépare facilement l'étain du plomb, si les deux métaux sont à l'état métallique, en traitant l'alliage par l'acide nitrique, qui produit du nitrate de plomb soluble et de l'acide stannique insoluble. Si ces deux métaux sont dissous, on les précipite ensemble par le carbonate d'ammoniaque ; on lave le précipité que l'on calcine pour le traiter par l'acide nitrique qui ne dissout que le plomb. On le sépare de l'antimoine en traitant par l'acide nitrique si les deux corps sont à l'état métallique ; s'ils sont en dissolution, on sursature par l'ammoniaque, et l'on ajoute à la dissolution un excès de sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque ; il se forme deux sulfures : celui d'antimoine se dissout seul dans le sulfure alcalin. Le sulfure de plomb lavé est ensuite dissous dans l'acide nitrique étendu d'eau ; on le précipite de nouveau par du carbonate d'ammoniaque ; on filtre, on lave, on dessèche, puis on détache le précipité du filtre pour le calciner. On brûle le filtre à part en le suspendant au-dessus du creuset au moyen d'un fil de fer, ou mieux de platine, pour éviter que la matière organique ne réduise une partie de l'oxyde de plomb, qui seul peut servir à doser ce métal.

Digitized by Google

CUIVRE, Cu = 317 ou 395,6,

Le cuivre est un des métaux les plus anciennement connus; on le trouve en petite quantité à l'état natif dans la plupart des mines de cuivre, qui sont ordinairement des combinaisons de cuivre avec le soufre, l'arsenic, ou l'oxygène et à l'état de carbonate, combinaisons qui constituent les seules mines de cuivre exploitées pour l'extraction de ce métal.

Le cuivre est d'un rouge qui varie un peu, mais pas assez cependant pour que cette couleur ne soit pas caractéristique; il est extrêmement malléable, et peut être réduit en fils et en feuilles très-minces: il est assez tenace; car un fil de 2 millimètres de diamètre peut supporter un poids de près de 140 kilogrammes sans se rompre. On peut l'obtenir, par la réduction de son chlorure au moyen de l'hydrogène, en feuilles assez minces pour qu'il offre de la transparence. La lumière qu'il réfléchit est rouge, comme dans tous les cas; mais celle qu'il transmet par réfraction est verte. Sa densité moyenne est 8,8. Il acquiert par le frottement une odeur particulière désagréable, et il a une saveur analogue. Il fond à une forte chaleur rouge, que l'on estime à + 800°: au rouge-blanc il se réduit en vapeurs qui se produisent dans toutes les usines où l'on traite ces minerais. Ces vapeurs, en se condensant, retombent en globules d'une extrême ténuité et qu'on peut recueillir sur les toits des usines; ils ont une couleur rouge plus foncée que celle du cuivre, et un éclat soyeux, qui sont dus probablement à un oxydation partielle. Ces vapeurs, en brûlant dans les foyers, donnent une flamme verte que produisent toutes les combinaisons de cuivre. Sa chaleur spécifique est 0,09515, selon M. Regnault.

Le cuivre natif est souvent cristallisé en octaèdres réguliers : on peut l'obtenir cristallisé de la même manière, artificiellement, en opérant comme pour le bismuth; mais il faut agir sur une quantité un peu grande pour réussir convenablement.

Le cuivre exposé à l'air sec ne s'altère pas à froid; mais, à l'air humide, il s'oxyde à sa surface qui se recouvre d'une sorte de vernis vert plus ou moins bleuâtre, auquel on donne improprement le nom de vert de gris; ce vernis constitue le bronzage naturel des statues et objets d'ornement, qui ne se fait que très-lentement. Lorsque le cuivre est exposé en même temps à l'air humide et à des vapeurs acides ou ammoniacales, cette oxydation se fait rapidement; si on l'humecte avec des acides, de l'ammoniaque, ou une dissolution de

Digitized by Google

chlorure de sodium, très-étendus d'eau, et en même temps qu'on l'expose à l'air, cette oxydation est encore plus rapide : l'absorption de l'oxygène est proportionnée aux surfaces. C'est d'après cette donnée que l'on a pu employer la tournure de cuivre, humectée soit d'acide sulfurique, soit d'ammoniaque, et renfermée dans un flacon ; on fait passer un courant d'air pour obtenir le gaz nitrogène. Le cuivre chauffé au contact de l'air s'oxyde facilement : si la température n'est pas très-élevée, on obtient du protoxyde qui est noir ; si elle est portée au rouge vif, c'est du sous-oxyde qui est rouge, mais sans apparence de combustion.

Le cuivre ne décompose pas l'eau à froid avec l'addition des acides ; il ne la décompose qu'à la chaleur du rouge-blanc ; il s'oxyde alors, et l'hydrogène se dégage. Les acides concentrés l'attaquent facilement à chaud ; l'acide nitrique le dissout à froid, même quand il est étendu d'eau. On a vu que la préparation du bioxyde de nitrogène était fondée sur cette réaction ; l'acide sulfurique concentré ne le dissout qu'à chaud en donnant de l'acide sulfureux ; l'acide chlorhydrique, même concentré, ne l'attaque pas, si le métal n'est pas très-divisé : dans ce cas, il se dégage du gaz hydrogène.

Le cuivre du commerce n'est jamais pur ; il contient souvent du plomb, quelquefois de l'antimoine : ces métaux diminuent sa malléabilité et sa ténacité. Quelquefois il contient du sous-oxyde de cuivre, qui lui donne une couleur d'un rouge beaucoup plus foncé, et le rend peu malléable ; quelquefois il contient une petite quantité de carbone ; sa couleur est alors plus pâle. Ces deux derniers inconvénients tiennent à la conduite plus ou moins mauvaise de l'affinage. M. Berthier a trouvé par l'analyse qu'une variété de cuivre d'une malléabilité supérieure était composée de :

Cuivre.	99,12
Potassium.	0,38
Calcium.	0,33
Fer.	0,17
	100,00

Les cuivres de malléabilité pareille offrent cependant des différences très-sensibles dans quelques-unes de leurs propriétés : ainsi les ouvriers qui font les cadrans de montre, dans le Jura, ont remarqué que les cuivres de certaines usines prennent bien l'émail, tandis que d'autres ne le conservent pas ; l'adhérence ne peut se produire.

Digitized by Google

COMBINAISON DU CUIVRE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cuivre produit avec l'oxygène quatre combinaisons, trois oxydes bien connus et un acide dont la composition n'a pas été déterminée d'une manière exacte : on suppose qu'il est analogue aux acides ferrique et manganique. Le premier degré d'oxydation a pour formule Cu^2O ; on le nomme ordinairement *protoxyde ;* mais sa composition, semblable à celle des sous-oxydes de zinc, de plomb, etc., doit lui faire donner la même dénomination : nous l'appellerons donc *sous-oxyde de cuivre :* on peut le nommer par la même raison *oxydule de cuivre,* comme les minéralogistes et M. Regnault. Le second degré a pour formule CuO ; on le nomme ordinairement bioxyde. Cette dénomination est impropre, comme la précédente ; car cet oxyde est constitué comme la plupart des protoxydes qui sont des monoxydes : nous lui donnerons donc le nom de *protoxyde*. Le troisième degré, qui a pour formule CuO^2, est nommé *peroxyde*. Les chimistes qui avaient adopté le nom de *bioxyde* pour le précédent ne pouvant le reproduire pour celui-ci, qui seul pouvait l'avoir d'après sa composition, c'est notre bioxyde.

SOUS-OXYDE ou OXYDULE DE CUIVRE, $Cu^2 = 471$, ou 861,2.

On rencontre souvent cet oxyde dans certaines mines de cuivre ; quelques-unes même ne sont composées que de cet oxyde entremêlé de cuivre natif, comme dans celle de Chiwawa au Mexique : il est souvent en cristaux très-nets, d'un rouge vif ; ce sont des octaèdres réguliers, transparents, et ils ressemblent alors à des rubis; les variétés compactes sont sans transparence et d'un rouge-brun. Il est facilement fusible : la chaleur seule est sans action sur lui; mais, si on le chauffe au rouge sombre au contact de l'air, il absorbe l'oxygène. On obtient souvent cet oxyde artificiellement; il forme un hydrate jaune, qui absorbe l'oxygène de l'air très-rapidement, et passe à l'état de protoxyde. L'oxyde anhydre obtenu artificiellement est pulvérulent, rouge, et est inaltérable à l'air. Lorsqu'on le dissout dans les acides, il se change immédiatement en protoxyde pour produire des sels; avec l'acide nitrique, il y a dégagement de bioxyde de nitrogène. L'ammoniaque le dissout sans l'altérer, lorsqu'il n'y a pas le contact de l'air, et la dissolution est incolore; mais, si l'air intervient, il en absorbe l'oxygène, et la disso-

Digitized by Google

lution devient bleue : cette absorption est si rapide et si complète que l'on peut avantageusement se servir de ce liquide pour séparer l'oxygène dans les analyses de gaz, en général, et de l'air. Le sous-oxyde de cuivre se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et produit du sous-chlorure, qui reste en dissolution incolore, s'il y a un excès d'acide concentré.

On le prépare à l'état d'hydrate en décomposant des dissolutions d'un de ses sels par un excès de potasse ou de soude caustique : on choisit ordinairement le sous-chlorure. Il faut que les dissolutions soient chaudes et même bouillantes : on l'obtient également en ajoutant du sucre à une dissolution bouillante d'acétate de cuivre. Cet oxyde se produit anhydre ; quand on chauffe le cuivre à de hautes températures au contact de l'air, il s'en produit toujours sur le cuivre que l'on lamine ; il s'en détache sous forme d'écailles d'un rouge brunâtre que l'on nomme *battitures* de cuivre. On l'obtient cristallisé et pareil à l'oxyde naturel, au moyen du procédé de M. Becquerel : ce procédé consiste à déposer au fond d'une éprouvette à pied un peu de protoxyde sur lequel on met une dissolution de nitrate du même oxyde ; on introduit alors une lame de cuivre bien décapée, et l'on bouche hermétiquement le vase, qui doit être parfaitement rempli pour qu'il n'y ait pas d'air. La lame de cuivre, négative par rapport à l'oxyde avec lequel elle est en contact, détermine un courant électrique à peine sensible, qui produit à la longue sur cette lame des cristaux rouges de sous-oxyde. Il est employé pour colorer le verre et les émaux en rouge et en pourpre. Il est composé de :

Cuivre.	88,8
Oxygène.	11,2
	100,0

PROTOXYDE DE CUIVRE; $CuO = 39,7$ ou $495,6$.

On rencontre cet oxyde, à la surface de quelques minerais de cuivre, sous forme de petits amas ou d'enduits grenus, terreux, noirs, très-friables : on le nomme *melaconise*. L'oxyde anhydre obtenu artificiellement est en poudre d'un beau noir ; la chaleur rouge le décompose, et laisse seulement du sous-oxyde ; l'hydrogène et le carbone le réduisent à l'état métallique avec une grande facilité, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique ; tous les corps com-

Digitized by Google

bustibles lui enlèvent facilement son oxygène : c'est pour cette raison qu'on s'en sert avec tant d'avantage dans l'analyse des corps organiques pour doser leur hydrogène et leur carbone sous les formes d'eau et d'acide carbonique. Lorsqu'on chauffe cet oxyde dans un tube de verre au milieu d'un courant de gaz hydrogène, il y a production de lumière : l'hydrogène, en brûlant, par l'oxygène de l'oxyde détermine assez de chaleur pour faire rougir le cuivre. Quand cet oxyde est très-divisé, il absorbe facilement l'eau atmosphérique. Il forme avec l'eau un hydrate bleu gélatineux, qui reste en suspension dans l'eau ; il contient 1 équivalent ou 18,5 pour 100 d'eau : cet hydrate a peu de stabilité ; il se décompose même sous l'eau à la température de l'ébullition : l'oxyde anhydre se dépose alors rapidement. Cet hydrate est employé comme couleur pour les papiers de tenture ; mais, en séchant, sa couleur s'altère quand il est seul : c'est pourquoi l'on y ajoute des oxydes hydratés qui conservent leur eau, comme la chaux et l'alumine, avec de la gélatine ou de l'albumine. A l'état d'hydrate, il absorbe facilement l'acide carbonique de l'air, et prend alors une teinte verdâtre. Il est un peu soluble dans l'ammoniaque ; cependant, quand il est parfaitement lavé, il ne s'y dissout pas, selon Berzélius ! car la liqueur reste incolore ; mais, si l'on y ajoute une petite quantité d'un sel ammoniacal quelconque, il se dissout à l'instant, et produit une dissolution d'un bleu si intense que la lumière la traverse difficilement : d'où il tire cette conséquence que dans cette liqueur, que l'on nomme *eau céleste*, ce n'est pas de l'oxyde, mais un sous-sel qui est en dissolution ; ou plutôt un sel double ammoniacal. L'oxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque n'est pas réduit par le fer ; il ne se dissout pas dans la potasse et la soude caustique par voie humide, à moins qu'on n'y ajoute des matières organiques : cette dissolution est bleue ou pourpre. L'oxyde hydraté se dissout dans les carbonates et bicarbonates alcalins ; les dissolutions sont bleues et peuvent cristalliser.

Les acides dissolvent facilement cet oxyde anhydre ou hydrate. Fondu avec les matières vitreuses, il les colore en vert ou en bleu : la couleur bleue se produit surtout quand les flux sont alcalins, elle est très-pure et sans nuance violette ; il faut beaucoup plus de cet oxyde que du précédent pour donner la même intensité de couleur ; et si l'on cherche à reconnaître la présence du cuivre par un essai au chalumeau et que l'on n'aperçoive pas de coloration, s'il y a une trace de cet oxyde, on le réduit à l'état de sous-oxyde en in-

Digitized by Google

troduisant dans la perle en fusion un petit fragment d'étain; la perle se colore alors sensiblement en rouge.

Les matières grasses dissolvent facilement le protoxyde de cuivre qui les colore en vert. Berzélius conseille d'introduire un petit morceau de beurre ou d'axonge dans les eaux-de-vie que l'on croit en contenir : cet oxyde s'y combine en 48 heures au plus et les colore.

L'oxyde hydraté s'obtient en versant la dissolution d'un sel de cuivre dans une dissolution de potasse ou de soude caustique. Si l'on faisait l'opération inverse, le précipité que l'on obtiendrait pourrait être un sel basique qui serait alors verdâtre; le précipité, qui est en gelée, ne se dépose que très-lentement et est difficile à laver.

On obtient l'oxyde anhydre : 1° en chauffant de la planure de cuivre au contact de l'air; il est, dans ce cas, plus dense que par les autres procédés. 2° En décomposant le nitrate ou le carbonate de cuivre par la chaleur; dans ce cas, il est en poudre très-fine. En le chauffant à une haute température, il fond et prend un aspect cristallin. M. Becquerel l'a obtenu en cristaux en le fondant dans un creuset d'argent avec 6 fois son poids de potasse à l'alcool; et laissant refroidir très-lentement, lorsque la masse est solidifiée, on dissout l'alcali et l'on trouve des tétraèdres qui sont noirs et ont l'éclat métallique. Enfin, en faisant bouillir la liqueur dans laquelle l'oxyde hydraté est en suspension, il devient anhydre, noir, prend de la cohésion et se dépose facilement.

Il est employé pour colorer le verre et les émaux en vert ou en bleu. Les Romains préparaient leur couleur bleue de cette manière; le verre était broyé et employé comme on fait pour l'azur et les autres couleurs vitrifiées. Cet oxyde est composé de :

Cuivre.	79,83
Oxygène. . . .	20,17
	100,00

BIOXYDE DE CUIVRE, $Cu\,O^2$ = 47,7 ou 595,6.

On ne peut obtenir cet oxyde qu'en traitant l'hydrate de protoxyde gélatineux par le bioxyde d'hydrogène, ou en ajoutant le même bioxyde à une dissolution très-étendue de nitrate de cuivre, puis de la potasse caustique; ce dernier mode de préparation n'est pas si sûr que le premier. Si l'on ajoute un peu trop de potasse, l'eau oxygénée, que l'on doit employer en excès, se décom-

Digitized by Google

pose et détermine souvent la décomposition du bioxyde de cuivre. Cet oxyde est à l'état d'hydrate brun jaunâtre : lorsqu'on s'aperçoit qu'il se décompose, il faut y ajouter de l'eau à 0°, et faire toute l'opération à cette température. On ne peut le conserver à l'état d'hydrate; pour le dessécher, il faut le recevoir sur un filtre, le presser entre plusieurs doubles de papier à filtre et achever la dessiccation dans le vide. Les alcalis le décomposent rapidement. Les acides le dissolvent en le décomposant. Il se transforme en protoxyde qui se combine avec l'acide, et il se reproduit du bioxyde d'hydrogène. Il est composé de :

Cuivre.	66,45
Oxygène.	33,55
	100,00

ACIDE CUIVRIQUE.

Cette combinaison n'a pu être isolée; on l'obtient à l'état de sel en fondant du cuivre divisé, provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, avec un mélange de potasse et de nitrate de potasse. La matière traitée par l'eau produit une dissolution bleue qui est très-peu stable; car, en la chauffant, elle dégage de l'oxygène, et il se dépose du protoxyde anhydre. Sa composition n'est pas connue.

CARACTÈRES DES SELS DE SOUS-OXYDE DE CUIVRE.

Les sels solubles que forme cet oxyde donnent des dissolutions incolores, dans lesquelles les alcalis produisent un précipité jaune-orange; l'ammoniaque donne lieu au même précipité, qui se dissout dans un excès du réactif : la dissolution est incolore. Ces dissolutions se colorent rapidement en bleu, au contact de l'air. L'acide sulfhydrique y produit un précipité noir. On obtient en général ces sels en traitant l'hydrate de sous-oxyde par les acides étendus; si les acides étaient concentrés, il se produirait des sels de protoxyde et du cuivre métallique. Cet effet se présente avec presque tous les sous-oxydes, et les caractérise d'une manière spéciale. La plupart de ces sels sont peu solubles; comme ils offrent peu d'intérêt, ils ont été à peine étudiés.

SELS DE PROTOXYDE DE CUIVRE.

Les combinaisons salines de cet oxyde sont bleues ou vertes, quand ils sont hydratés; anhydres, ils sont presque blancs ou bruns : leur

Digitized by Google

saveur, très-désagréable, est astringente. Les alcalis y produisent un précipité bleu clair, gélatineux; qui devient noir et pulvérulent par l'ébullition; soluble seulement dans un excès d'ammoniaque : la dissolution acquiert alors une coloration d'un bleu foncé magnifique; le précipité se redissout en bleu dans la potasse et la soude, quand leurs dissolutions sont très-concentrées. L'acide sulfhydrique les précipite en noir, même quand ils sont acides; les sulfhydrates alcalins agissent de même; le sulfure produit n'est pas soluble dans un excès de réactif. L'arsénite de potasse y produit un précipité vert pistache; le ferrocyanure de potassium, un précipité brun-rouge. Ce réactif est plus sensible qu'aucun autre pour reconnaître la présence du cuivre, quand il est en très-petite quantité. Le ferricyanure donne un précipité jaune-brun sale; la noix de galle, un précipité gris; le zinc, le fer, en précipitent le cuivre à l'état métallique : on peut retirer ainsi les plus faibles traces de cuivre qui se trouvent dans une dissolution en y plongeant un fil de fer très-fin, enduit de cire sur toute sa longueur, excepté un petit espace que l'on ménage pour réduire le cuivre qui vient s'y attacher; on le reconnaît facilement à sa couleur rouge, que l'on rend plus sensible au moyen du brunissoir. Cette propriété est utilisée dans les cas d'empoisonnements par les sels de cuivre, qui sont tous vénéneux, tandis que le cuivre métallique ne l'est pas. Dans les cas d'empoisonnement par des sels de cuivre, on administre le fer, soit en limaille très-fine, soit à l'état de fer réduit par l'hydrogène; on le prend par dose de 1 gramme au plus de demi-heure en demi-heure, en le délayant avec du miel. Le sucre produit le même effet. Le blanc d'œuf, délayé dans l'eau, agit avec une efficacité certaine, parce qu'il se forme une combinaison entre l'oxyde de cuivre et l'albumine, qui est insoluble dans l'eau; mais, comme elle est soluble dans un excès d'albumine, il faut avoir soin d'éviter cet inconvénient : nous en avons fait l'expérience sur un chien qui avait avalé une matière grasse contenant une quantité assez considérable d'oxyde de cuivre, et chez lequel les effets toxiques étaient déjà visibles; l'albumine les fit disparaître, et l'application d'un vomitif, nécessaire pour faire évacuer ce coagulum, prévint tout accident subséquent.

NITRURE DE CUIVRE, $Cu^6N = 204$, 2 ou 2548,6.

Ce composé est une poudre d'un vert foncé olivâtre, qui prend l'éclat métallique sous le brunissoir, et devient jaune-laiton; il est

Digitized by Google

décomposé avec une faible détonation avant la chaleur rouge ; il est insoluble dans l'eau et même dans l'ammoniaque. Pour le préparer, on chauffe l'oxyde de cuivre à + 265° dans un courant de gaz ammoniac sec qui se décompose : son hydrogène forme de l'eau avec l'oxygène de l'oxyde ; le métal réduit se combine avec le nitrogène. Le produit est toujours un mélange d'oxyde et de nitrure de cuivre ; on le traite par l'ammoniaque liquide mêlé de carbonate, et bientôt la liqueur devient bleue par la dissolution de l'oxyde, que l'on sépare en filtrant ; on lave et dessèche. Il est composé de :

Cuivre.	93,14
Nitrogène.	6,86
	100,00

NITRATE DE CUIVRE, $CuO, NO^5 = 93,7$ ou 1170,8.

Le nitrate neutre de cuivre cristallise en lames rhomboïdales ou en prismes : les cristaux et la dissolution sont d'un beau bleu ; les lames que l'on obtient par l'évaporation spontanée contiennent 6 équivalents d'eau ; les prismes qui se déposent d'une dissolution saturée à l'ébullition n'en contiennent que 3 : tous deux les attirent l'humidité de l'air. Ce sel est soluble dans l'alcool. L'étain est si instantanément oxydé par ce sel, lorsqu'on chauffe même légèrement, qu'il y a souvent détonation : pour faire l'expérience, on place le nitrate en poudre dans une feuille d'étain ; on humecte légèrement ; on l'enveloppe solidement avec la feuille, et l'on place le tout sur le bord d'un fourneau un peu chaud : l'effet se produit ; il y a ignition et presque toujours une faible détonation. Une chaleur modérée lui fait perdre de l'eau et une partie de l'acide ; il reste une matière verte, qui est un nitrate quadribasique $(CuO)^4, NO^5 + HO$, que l'on obtient aussi en traitant la dissolution du sel neutre avec un peu de potasse, de soude ou d'ammoniaque : ce sel, chauffé plus fortement, laisse dégager tout l'acide ; il reste du protoxyde : c'est par ce moyen que l'on prépare en partie l'oxyde qui sert pour les analyses organiques. Le nitrate est employé en teinture.

On prépare le nitrate de cuivre en traitant le métal par l'acide nitrique. On utilise ainsi dans les laboratoires les résidus de la préparation du bioxyde de nitrogène. Il est composé de :

Oxyde de cuivre.	42,37
Acide nitrique.	57,63
	100,00

Digitized by Google

SOUS-CHLORURE DE CUIVRE, $Cu^2 Cl = 98,9$ ou 1234,4.

Ce chlorure, qui correspond au sous-oxyde par sa composition, est presque insoluble dans l'eau pure; il est en poudre cristalline blanche; on peut l'obtenir en petits tétraèdres en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant : les cristaux se forment pendant le refroidissement; la dissolution est brune: elle doit cette couleur à du sous-chlorure anhydre en suspension; par le repos elle le laisse déposer et devient incolore. Il est soluble dans l'ammoniaque; la dissolution est incolore : il fond avant la chaleur rouge, puis il se volatilise. Ce chlorure fondu est en masse jaunâtre. Les dissolutions de ce chlorure absorbent rapidement l'oxygène de l'air et deviennent bleues. Le sulfate de protoxyde de fer le décompose en passant à l'état de sel de sesquioxyde de fer. Le cuivre est réduit à l'état métallique.

On prépare ce chlorure en faisant bouillir une dissolution de protochlorure, acidifiée par l'acide chlorhydrique, avec du cuivre métallique, réduit par l'hydrogène, parce qu'il est plus divisé, ou même en les laissant en digestion à froid dans un flacon parfaitement bouché et plein : la dissolution devient verte, puis elle brunit, et le sous-chlorure se dépose en grains cristallins blancs. On l'obtient facilement en traitant la dissolution de protochlorure de cuivre par le protochlorure d'étain, ou en chauffant le protochlorure à vase clos : il perd la moitié de son chlore, et le sous-chlorure se volatilise. Enfin on peut l'obtenir en faisant bouillir une dissolution de protochlorure avec du sucre.

Le sous-chlorure de cuivre se combine avec les chlorures de potassium et de sodium : la première de ces combinaisons cristallise facilement; la seconde est tellement soluble que l'on n'obtient que difficilement des cristaux un peu nets.

Le sous-chlorure est composé de :

Cuivre.	64,1
Chlore.	35,9
	100,0

PROTOCHLORURE DE CUIVRE, $CuCl = 67,2$ ou 838,8.

Le protochlorure de cuivre cristallise en aiguilles vertes; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; les dissolutions sont vertes; les cristaux contiennent 2 équivalents ou 21 pour 100 d'eau, qu'ils

Digitized by Google

perdent lorsqu'on les chauffe. Le chlorure se réduit alors en poudre d'un brun jaunâtre, qui absorbe l'eau atmosphérique et redevient verte; à la température rouge, il laisse dégager la moitié de son chlore. La flamme produite par sa dissolution alcoolique est verte. Ce sel joue un rôle important dans le traitement des minerais d'argent par la méthode américaine; il cède la moitié de son chlore à l'argent, qu'il transforme en chlorure. La couleur de ce sel le distingue de la plupart des autres sels de cuivre, dont les dissolutions sont généralement bleues, et sert à démontrer que, quand on mêle les dissolutions de deux sels qui ne donnent lieu à la formation d'aucun précipité, il n'y en a pas moins décomposition mutuelle, qui de deux sels en forme quatre : pour cela on mêle une dissolution de sulfate de cuivre avec une de chlorure de sodium; et la dissolution qui était bleue devient verdâtre lorsque le mélange est opéré, parce qu'il se produit du chlorure de cuivre. On prépare ce chlorure en dissolvant le protoxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou le cuivre métallique dans l'eau régale; il est composé de :

Cuivre.	47,2
Chlore.	52,8
	100,0

Le chlorure de cuivre a été employé en médecine pour le traitement de l'épilepsie; on s'en sert encore pour les ulcères vénériens, mais toujours à l'état de chlorure double ammoniacal. La liqueur de Kœchlin, qui sert pour cet usage, est composée de :

Chlorure de cuivre.	3 grammes
Chlorhydrate d'ammoniaque. .	9 id.
Eau.	8

OXYCHLORURE DE CUIVRE.

Le protochlorure de cuivre se combine avec 2, 3 et 4 équivalents de protoxyde : la première de ces combinaisons est insoluble, d'un gris bleu, quand on vient de l'obtenir, en ajoutant une petite quantité de potasse à la dissolution de protochlorure, et contient 4 équivalents d'eau : en le séchant, puis l'humectant, il en prend 3 équivalents, et devient d'un beau vert; si par la chaleur on ne laisse que 1 équivalent d'eau, il est brun. La seconde combinaison s'obtient de la même manière, mais en ajoutant 4 équivalents de potasse à 5 de chlorure : le précipité, qui est gélatineux, est d'un vert clair; séché à l'air, il retient 4 équivalents d'eau, que l'on peut éliminer par

Digitized by Google

la chaleur ; il devient brun de foie, et même noir, si l'eau est complétement chassée : lorsqu'on l'humecte, il se combine de nouveau avec l'eau et prend une couleur verte plus foncée.

Cet oxychlorure est employé en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*, et se prépare d'une manière particulière : on humecte des feuilles ou des copeaux de cuivre avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque au contact de l'air ; lorsque la croûte est assez épaisse, on verse de l'eau dessus ; on détache la croûte verte qui s'est formée, puis on sèche.

Cette combinaison se trouve à l'état naturel au Pérou et au Chili ; on s'en sert comme poudre pour sécher l'écriture ; on le rencontre aussi dans le Massachusetts, les Antilles et au Vésuve. Dans cette dernière localité, il est en petits prismes ou en octaèdres. Il est composé de :

Chlorure de cuivre.	26,32
Oxyde de cuivre.	61,05
Eau.	12,63
	100,00

La troisième combinaison, CuCl, 4 CuO, s'obtient quand on verse une grande quantité d'eau sur le chlorure ammoniacal, qui le fait déposer en poudre verte contenant 6 équivalents d'eau, qu'une forte chaleur fait dégager ; le résidu est brun-chocolat.

CHLORATE DE CUIVRE, $CuO,ClO^5 = 115,2$ ou 1438,8.

Ce sel est vert ; il cristallise difficilement ; les cristaux contiennent 6 équivalents ou 32 pour 100 d'eau ; il se décompose à + 100°, en dégageant des bulles de gaz qui produisent de petites détonations pendant un certain temps ; puis la décomposition s'arrête et laisse une masse verte qui est un chlorate basique insoluble, qui ne se décompose qu'à + 260°. On l'obtient en décomposant le chlorate de baryte par le sulfate de cuivre. Le chlorate neutre est composé de :

Oxyde de cuivre.	34,46
Acide chlorique.	65,54
	100,00

Digitized by Google

PERCHLORATE DE CUIVRE, $CuO, ClO^7 = 131,3$ ou $1631,8$.

Le perchlorate de cuivre est soluble, déliquescent ; il cristallise cependant et produit de gros cristaux bleus ; on le prépare facilement en traitant le protoxyde ou le carbonate par l'acide perchlorique. Il est composé de :

Oxyde de cuivre.	30,26
Acide perchlorique	69,74
	100,00

SOUS-BROMURE DE CUIVRE, $Cu^2 Br = 140,7$ ou $1769,5$.

Ce composé ressemble au sous-chlorure; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et bromhydrique; l'acide sulfurique bouillant ne le dissout pas. Il cristallise en lames translucides ; il est fusible, sans décomposition à vase clos; mais au contact de l'air il s'oxyde et le brome se volatilise. Il est composé de :

Cuivre.	44,74
Brome	55,26
	100,00

BROMURE DE CUIVRE, $CuBr = 110$ ou $1378,9$.

Ce sel est soluble dans l'eau ; la dissolution étendue est verte ; quand elle est très-concentrée elle est brun-rougeâtre, et laisse déposer des cristaux aciculaires verts qui sont déliquescents ; la liqueur concentrée dans le vide donne des cristaux noirs anhydres. On le prépare en traitant le protoxyde de cuivre par l'acide bromhydrique, ou en décomposant le silicofluorure de cuivre par le bromure de potassium. Il est composé de :

Cuivre.	28,92
Brome.	71,08
	100,00

BROMATE DE CUIVRE.

Ce bromate ressemble au chlorate, et se prépare de la même manière; il est extrêmement soluble, et cristallise difficilement ; les cristaux, qui sont d'un bleu verdâtre, contiennent 5 équivalents ou 22,2 pour 100 d'eau.

Digitized by Google

SOUS-IODURE DE CUIVRE, Cu^2I. = 188,7 ou 2369,4.

Ce composé est insoluble dans l'eau; il est blanc, pulvérulent; lorsqu'on le chauffe en vase clos, il devient jaune; l'hydrogène ne le décompose pas au rouge; les oxydes de fer le décomposent en dégageant de l'acide et produisant du sous-oxyde de cuivre; on l'obtient en traitant un sel de cuivre en dissolution par de l'iodure de potassium : il absorbe le gaz ammoniaque et devient brun. Ce composé se détruit par la chaleur, qui dégage l'ammoniaque; il est représenté par la formule $Cu^2I + 2\ NH^3$.

IODURE DE CUIVRE.

On connaît à peine cette combinaison à l'état isolé; mais il forme une combinaison avec l'oxyde de cuivre : cet oxyiodure est vert. Il existe une combinaison de cet iodure avec l'ammoniaque : On le prépare en traitant à chaud par l'ammoniaque le précipité obtenu; en traitant la dissolution de nitrate de cuivre par l'iodure de potassium, ce précipité se dissout, et par le refroidissement on obtient des tétraèdres bleus qui contiennent $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau. Sa formule est $CuI + 2\ NH^3$.

SOUS-FLUORURE DE CUIVRE, Cu^2Fl = 31,4 ou 1031.

Ce composé est rouge-cinabre, ou rose, ou même blanc, selon la méthode qui a servi à le préparer; il est insoluble dans l'eau, et même dans l'acide fluorhydrique; il se dissout dans l'acide chlorhydrique, qu'il colore en noir. Cette dissolution est détruite par l'eau : il se dépose en poudre blanche; si la masse est un peu compacte, elle paraît rose; quand il est humide il absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se transforme en un composé plus ou moins jaune, composé de sous-oxyde et de fluorure de cuivre. Lorsqu'on le chauffe à vase clos, il fond, paraît noir pendant qu'il est chaud, par le refroidissement, il devient rouge cinabre. On l'obtient en traitant l'hydrate de sous-oxyde par l'acide fluorhydrique, qui lui donne une couleur cuivreuse. Il est composé de :

Cuivre.	56,39
Fluor.	43,61
	100,00

Digitized by Google

FLUORURE DE CUIVRE, CuFl = 49,7 ou 635,4.

Le fluorure de cuivre est bleu; un peu soluble dans l'eau pure, il est plus soluble quand l'eau contient un excès d'acide. Cette dernière dissolution donne une cristallisation peu régulière par la concentration : ces cristaux contiennent 2 équivalents d'eau; ils se dissolvent lentement sans se décomposer, quand on les traite par une petite quantité d'eau, mais ils se décomposent quand on en met une quantité un peu considérable; il se dépose alors une poudre verte, insoluble, qui est un oxyfluorure; l'eau devient acide par suite de la formation d'acide fluorhydrique. Pour le préparer, on traite le carbonate de cuivre par un léger excès d'acide fluorhydrique. Lorsque la dissolution est opérée, on concentre la liqueur, par le refroidissement il se forme une croûte cristalline. Il se combine avec le fluorure de potassium : le produit donne de petits cristaux jaune-pâle; la combinaison qu'il forme avec le fluorure d'aluminium donne des cristaux prismatiques d'un bleu-verdâtre pâle, lentement solubles dans l'eau. Ce sel offre un caractère remarquable : c'est que, traité par l'ammoniaque, les oxydes de cuivre et d'aluminium sont précipités ensemble, et l'ammoniaque mise en excès ne peut pas dissoudre l'oxyde de cuivre; ce précipité, qui n'a pas été examiné, est probablement un composé d'oxyfluorures des deux métaux que l'ammoniaque ne peut pas décomposer. Le fluorure de cuivre est composé de :

Cuivre.	63,78
Fluor.	36,22
	100,00

SILICOFLUORURES DE CUIVRE.

Celui qui correspond au sous-oxyde a pour formule $3\,Cu^2\,Fl + 2\,Si\,Fl^3$; c'est une poudre rouge de cuivre, insoluble; il s'obtient par double décomposition. Celui qui correspond au protoxyde a pour formule $3\,Cu\,Fl + 2\,Si\,Fl^3$; il est soluble, cristallise en rhomboèdres ou en prismes hexaèdres bleus, transparents, contenant 21 équivalents d'eau; ils sont efflorescents. Le sel effleuri retient 15 équivalents d'eau; on l'obtient en traitant le carbonate par l'acide hydrofluosilicique.

COMBINAISONS DU CUIVRE AVEC LE SOUFRE.

Le soufre produit avec le cuivre deux combinaisons qui correspondent au sous-oxyde et au protoxyde. On trouve dans la nature

Digitized by Google

le sous-sulfure, seul et combiné en diverses proportions avec le protosulfure et avec le sulfure de fer : ils sont désignés par le nom général de pyrites cuivreuses, que l'on donne cependant de préférence à ceux qui contiennent du sulfure de fer : ce sont les minerais de cuivre les plus abondants.

SOUS-SULFURE DE CUIVRE, Cu^2S = 79,4 ou 961,2.

Ce sulfure est gris-noirâtre; il a l'éclat métallique ; il fond plus facilement que le cuivre, et prend par le refroidissement une texture cristalline; il a peu de dureté; chauffé au contact de l'air, il se grille facilement en produisant du sulfate et de l'oxyde de cuivre. On l'obtient en chauffant un mélange de tournure ou de limaille de cuivre et de fleur de soufre; au moment où le soufre entre en vapeur, la combinaison s'opère avec production de chaleur et de lumière. Quoique pour cette préparation l'on mette toujours un excès de soufre, le sulfure que l'on obtient est presque toujours mélangé de cuivre, la haute température produite par la réaction volatilisant une certaine quantité du soufre. Pour obtenir le sulfure seul, on pulvérise le produit, que l'on triture avec du soufre pour le chauffer de nouveau au rouge. Dans la préparation que l'on en fait souvent en grand pour fabriquer ensuite le sulfate de cuivre, on le trouve quelquefois en cristaux octaédriques réguliers ; celui que l'on trouve dans la nature forme souvent de beaux cristaux, qui sont des prismes gris d'acier bleuâtre; ils se laissent rayer par une pointe d'acier, et donnent une poussière noirâtre. Sa densité est 5,7; il fond facilement au chalumeau, et donne une odeur d'acide sulfureux : avec un flux alcalin, et sur le charbon, on finit par avoir un globule de cuivre. On ne le rencontre qu'accidentellement dans quelques mines de cuivre pyriteux; il n'est jamais absolument pur; il contient de 0,5 à 2,2 pour 100 de fer. Le sulfure pur obtenu artificiellement est composé de :

Cuivre.	79,84
Soufre.	20,16
	100,00

Digitized by Google

PROTOSULFURE DE CUIVRE, CuS = 47,7 ou 595,6.

On n'a rencontré ce sulfure que dans le cratère du Vésuve; il est en poudre noire qui recouvre divers minéraux; l'analyse qui en a été faite a donné pour sa composition :

Cuivre.	66
Soufre.	32
Gangue.	2
	100

On ne peut l'obtenir artificiellement que par voie humide, en traitant la dissolution d'un sel de cuivre par l'acide sulfhydrique ou un sulfhydrate alcalin; il s'altère rapidement au contact de l'air, dont il absorbe l'oxygène, et se change en sulfate; il n'est pas soluble dans les sulfhydrates alcalins, ni dans les alcalis caustiques par voie humide; mais, quand on le fond avec les sulfures alcalins, on prétend qu'il y a combinaison, mais peu stable; car, lorsqu'on la traite par l'eau, le sulfure alcalin est dissous, et l'on trouve le sulfure de cuivre en cristaux aciculaires bleuâtres. Cette circonstance fait voir que la combinaison ne doit pas exister, mais que c'est seulement une dissolution du sulfure de cuivre dans le sulfure alcalin, qui, par le refroidissement, abandonne progressivement le sulfure de cuivre, qui cristallise d'autant mieux que ce refroidissement est plus lent. Lorsqu'on l'a obtenu par précipitation, il faut le laisser déposer, décanter la liqueur, et le laver au moyen d'eau contenant de l'acide sulfhydrique pour empêcher son oxydation, puis le presser entre plusieurs doubles de papier à filtrer et le sécher dans le vide. Malgré ces précautions, il contient toujours une petite quantité de sulfate de cuivre; et quand on le pose sur un papier bleu un peu humide, il le rougit sensiblement. La chaleur seule le décompose; il perd la moitié du soufre qu'il contient, il se change en sous-sulfure, et, chauffé au contact de l'air, en sulfate et oxyde; mis en suspension dans l'ammoniaque, il absorbe l'oxygène de l'air dans lequel on l'agite : l'oxyde produit se dissout dans l'ammoniaque, qu'il colore en bleu. Les acides très-étendus d'eau ne le dissolvent pas; mais l'acide nitrique à 20°, et l'acide chlorhydrique le dissolvent en le décomposant. Il est composé de :

Cuivre.	66,45
Soufre.	33,55
	100,00

Digitized by Google

PYRITES DE CUIVRE.

Sous cette dénomination les minéralogistes comprennent des combinaisons de sous-sulfure de cuivre et de sesquisulfure de fer en diverses proportions. Le sulfure de cuivre se trouve aussi combiné avec les sulfures de plomb et d'antimoine, avec le sulfure d'argent, rarement avec le sulfure de nickel, souvent avec des arséniures, et alors presque toujours avec une assez grande quantité d'antimoine.

Le *cuivre pyriteux* se rencontre en masses, quelquefois mamelonné, ou cristallisé. Les cristaux, qui dérivent du tétraèdre, ont quelquefois la forme du cubotétraèdre, souvent de l'octaèdre à base carrée; il est d'une couleur jaune de laiton, et son éclat métallique est parfois très-vif; il se laisse rayer par une pointe d'acier; sa densité est 4,2. Il forme souvent des filons dans les terrains primitifs, des masses d'une grande importance dans le gneiss, et des couches dans les micachistes, le talc, le schistoïde, le schiste, et le calcaire stratiforme de transition. On le trouve en Suède, en Norwége, dans le Cornwall, en Silésie, en Hongrie, en Russie, et surtout en Sibérie; on n'en rencontre que peu en France, aux environs de Lyon et dans les Pyrénées. L'Algérie en contient de très-grandes quantités. Sa composition moyenne est :

Cuivre.	32	ou	Sous-sulfure de cuivre. . . .	40
Fer.	30		Sesquisulfure de fer.	58
Soufre.	36		Gangue.	2
Gangue.	2			100
	100			

Les minéraux qui l'accompagnent ordinairement sont : le fluorure de calcium, la chaux carbonatée, pure ou ferrifère; le fer carbonaté spathique, le quartz, la baryte sulfatée, etc : en Suède il est dans une diorite amphibolique.

Le *cuivre pyriteux panaché* ou *phillipsite* est remarquable par les reflets irisés qu'il présente, et principalement violets, rougeâtres, etc.; son éclat est métallique; il est plus friable que le précédent; sa densité est 5 : il accompagne souvent le cuivre pyriteux; mais il est peu abondant. Il est composé, comme le cuivre pyriteux, de sous-sulfure de cuivre et de sesquisulfure de fer, mais dans d'autres proportions. Sa composition moyenne est :

Digitized by Google

Cuivre	61
Fer	14
Soufre	25
	100

Les compositions extrêmes sont :

Cuivre	38,2	70,0
Fer	32,7	7,9
Soufre	29,1	20,0
	100,0	97,9
Gangue		2,1
		100,0

On a trouvé dans les mines de cobalt du Furstemberg un minéral en masses et aciculaire, gris d'acier, qui a l'éclat métallique, et se laisse facilement rayer par le couteau; il est composé de :

Cuivre	34,66
Bismuth	45,24
Soufre	20,10
	100,00

Dans beaucoup de localités la pyrite de cuivre contient de l'argent, quelquefois de l'or. Ce dernier cas se présente dans des pyrites du nord de la Suède et de la Norwége. Les mines de cuivre des schistes bitumineux du Mansfeld sont très-argentifères; celles d'Afrique le sont aussi, mais elles paraissent moins riches.

Les minéralogistes nomment *bournonite*, *endellione*, des sulfures multiples qui contiennent du plomb, de l'antimoine et du cuivre. On les trouve dans des filons de cuivre et de plomb; ils sont souvent cristallisés; leur éclat est métallique et gras; on en trouve dans le Cornwall, au Hartz, au Saint-Gothard, etc.; une de ces variétés est composée de :

Plomb	41
Antimoine	26
Cuivre	13
Soufre	20
	100

Digitized by Google

SULFATE DE CUIVRE, CuO,SO^3 = 79,7 ou 995,6.

Le sulfate de cuivre est connu depuis longtemps dans le commerce sous les noms de *couperose bleue*, *vitriol bleu*, *vitriol de Chypre*. C'est un des sels les plus importants que produise ce métal. On le trouve souvent naturel dans les exploitations de pyrites cuivreuses, en croûtes concrétionnées, quelquefois stalactiforme, et en cristaux. Ce sel est très-soluble, et donne par l'évaporation spontanée des cristaux d'un bleu saphir qui sont isomorphes avec le sulfate de fer; ce qui empêche de separer les deux sels par des cristallisations successives. Sa solubilité est plus grande à chaud qu'à froid: 100 parties d'eau en dissolvent :

31,81	à +	0°
36,95	+	10°
42,31	+	20°
56,90	+	40°
77,39	+	60°
118,00	+	80°
203,32	+	100°

Il est facile, comme on le voit, de l'obtenir cristallisé de dissolutions saturées à chaud; mais sa cristallisation est peu nette, parce que la masse de cristaux qui se forment en peu de temps est trop considérable, si l'on a saturé à la température de l'ébullition. Ces cristaux contiennent 5 équivalents ou 36 pour 100 d'eau, comme sulfate de fer : ils s'effleurissent dans l'air sec, et perdent ainsi 2 équivalents d'eau; lorsqu'on les chauffe, ils fondent dans leur eau de cristallisation : en continuant à chauffer, on élimine 4 équivalents d'eau; le cinquième équivalent ne peut se dégager que par une chaleur voisine du rouge. Le sel anhydre qui reste est blanc; à la chaleur rouge, il se décompose en abandonnant son acide sulfurique, qui se décompose en partie; il reste du protoxyde noir. Le sulfate de cuivre est insoluble dans l'alcool.

On prépare ce sel en assez grande quantité dans les arts : la consommation en est assez grande pour la fabrication de quelques couleurs, comme le vert de Scheele, les cendres bleues: on s'en sert aussi, pour les teintures en noir, sur soie et sur laine; il entre aussi en petite quantité dans la fabrication de l'encre ordinaire; on s'en sert dans quelques pays pour le chaulage du blé; en médecine, il sert comme léger escarotique.

On suit plusieurs procédés pour le préparer : on en obtient des

Digitized by Google

quantités considérables dans l'opération de l'affinage, en décomposant le sulfate d'argent par le cuivre. Le grillage des pyrites de cuivre en produit de grandes quantités; mais il n'est jamais pur, et, dans quelques cas, il est mêlé avec des quantités considérables de sulfate de fer et de sulfate de zinc, qui, bien que cristallisant ordinairement avec 6 et même 7 équivalents d'eau, cristallisent parfaitement avec les deux autres sulfates : les cristaux que donnent ces sulfates doubles ou triples sont beaucoup moins colorés, leur prix est beaucoup moins élevé. On prépare aussi le sulfate de cuivre en chauffant jusqu'au rouge sombre, dans des fours à réverbère, des feuilles de cuivre provenant du doublage des navires, on projette du soufre à leur surface, qui se recouvre de sulfure de cuivre. Dès que l'on a introduit le soufre, toutes les portes du four doivent être fermées, pour empêcher l'accès de l'air : cet accès ferait passer le soufre à l'état d'acide sulfureux qui se perdrait par la cheminée; on ouvre ces portes, lorsque la sulfuration est faite, pour transformer le sulfure en sulfate; ce qui exige un courant d'air assez vif. Pendant cette opération, une partie du soufre se perd à l'état d'acide sulfureux; le reste, qui se change en acide sulfurique, se combine avec l'oxyde de cuivre produit par le grillage du sulfure. Ce sulfate serait bibasique, si tout le soufre se combinait à l'état d'acide sulfurique, puisque le sulfure a la formule Cu^2S; mais le sulfate est plus basique. On le détache de sa surface en faisant bouillir ces feuilles avec une grande quantité d'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique qui fait passer le sulfate basique insoluble à l'état de sulfate neutre qui se dissout : les feuilles, retirées des chaudières et lavées, sont traitées de nouveau par le même procédé, jusqu'à ce qu'elles soient réduites à une trop faible épaisseur pour servir de cette manière; on fond ces résidus.

Lorsqu'on veut préparer du sulfate de cuivre de qualité supérieure, on traite directement le cuivre le plus pur du commerce par l'acide sulfurique étendu de près de son volume d'eau; à l'aide de l'ébullition, la réaction s'opère; une partie de l'acide se décompose en dégagant de l'acide sulfureux. Si l'acide est en excès, les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont peu colorés et ne contiennent, selon Thomson, qu'un équivalent d'eau. Le sulfate de cuivre est composé de :

Oxyde de cuivre.	49,81
Acide sulfurique.	50,19
	100,00

Digitized by Google

Le sulfate de cuivre est employé aux mêmes usages que le chlorure; on l'a employé avec succès contre le croup. On s'en sert dans la préparation d'un collyre pour lequel on prend :

Sulfate de cuivre. . . . 5 à 10 centigrammes;
Eau. . . . . 150 grammes;

Pour les taches de la cornée on prend :

Sulfate de cuivre. . . . 5 décigrammes;
Sulfate de morphine. . 1 décigramme;
Alun. . . . . 1 gramme;
Eau distillée. . . . . 100 grammes.

On fait 20 lotions par jour avec 3 gouttes de ce collyre dans une cuillerée d'eau.

Pour les ulcères, il sert à préparer une pâte caustique qu'on étend sur du sparadrap ou un linge pour l'appliquer sur l'ulcère; on mêle du sulfate de cuivre en poudre fine, avec assez de jaune d'œuf pour lui donner la consistance convenable.

La pierre divine qui sert à préparer un collyre est obtenue en fondant dans un creuset un mélange de :

Sulfate de cuivre. 24
Nitrate de potasse. 24
Alun. 24

Ces trois sels doivent être en poudre : on fond seulement dans l'eau de cristallisation, puis on ajoute 1 partie de camphre en poudre; on mélange et retire du feu; la matière est mise en poudre; pour s'en servir on en dissout 4 grammes dans 14 d'eau.

M. Trousseau se sert, pour traiter la danse de Saint-Guy, d'un sirop composé de :

Sulfate de cuivre ammoniacal. . . . . 4 décigrammes;
Eau. . . . . 100 grammes;
Sirop. . . . . 40 id.
Laudanum de Sydenham. . . . . 10 id.

On en prend 2 ou 3 fois par 24 heures une cuillerée à café.

M. Lassaigne, étant professeur à Alfort, a obtenu de bons résultats dans le traitement du piétain des animaux, en passant sur la partie malade une barbe de plume trempée dans un liquide composé de :

Sulfate de cuivre. 5
Acide sulfurique. 6
Vinaigre. 40

Digitized by Google

L'acide sulfurique forme avec l'oxyde de cuivre plusieurs composés basiques : l'un, $3\ CuO + SO^3$, s'obtient en traitant la dissolution du sulfate neutre par de l'ammoniaque caustique, de manière à ne saturer par cette base que les deux tiers de l'acide : le sel basique se dépose ; il est d'un vert bleuâtre. La liqueur, fortement colorée en bleu, contient du sulfate double de cuivre et d'ammoniaque ; le précipité est vert, si l'on opère à l'ébullition. On a trouvé un composé semblable aux environs de Rizbanya, il est en cristaux prismatiques droits, d'un beau vert. Si l'on traite par l'ammoniaque le sel basique précédent, ou par la potasse le sulfate double ammoniacal, il se forme un précipité bleu verdâtre, composé de $4\ CuO + SO^3$. Enfin, en traitant la dissolution de sulfate de cuivre par un léger excès de potasse, le précipité gélatineux bleu clair que l'on obtient est composé de $5\ CuO + SO^3$, et même $8\ CuO + SO^3$: tous ces précipités sont hydratés ; lorsqu'on les chauffe, ils en perdent ou une partie ou la totalité, et brunissent.

Le sulfate de cuivre se combine avec 1 équivalent de sulfate de potasse. Ce sel double produit des cristaux volumineux, réguliers, bleus, qui contiennent 6 équivalents ou 24,42 pour 100 d'eau ; il se combine aussi avec 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque. Ce sel double, qui est très-soluble, donne des cristaux presque incolores, qui contiennent 8 équivalents ou 34,45 pour 100 d'eau. On trouve à Rizbania, dans un séléniure de plomb, un minéral cristallisé en prismes transparents d'un beau vert émeraude. Ce minéral, que l'on nomme *brochantite* est composé de :

Oxyde de cuivre.	62,6
Oxyde de zinc.	8,2
Oxyde de plomb.	0,3
Acide sulfurique.	17,0
Eau.	11,9
	100,0

Il est évident que le plomb n'est pas partie essentielle, mais seulement accidentelle.

On trouve souvent dans le commerce des sulfates de cuivre polybasiques, qui ont reçu des noms particuliers. Ainsi : 1° sous le nom de vitriol de Salzbourg, quoiqu'on le fabrique en France, c'est une combinaison de sulfates de cuivre et de fer dont la proportion varie et que l'on désigne par les surnoms 1, 2, 3 aigles : ce dernier est le plus riche en sulfate de cuivre ; 2° sous celui de vitriol mixte

Digitized by Google

ou de Chypre, un sulfate double de cuivre et de zinc, qui est d'un bleu clair et qui provient surtout du lavage des pyrites de Saint-Bel et de Chessy.

HYPOSULFATE DE CUIVRE, CuO, S^2O^5 = 111,7 ou 1395,6.

Ce sel est très-soluble dans l'eau : il cristallise en prismes bleus, qui contiennent 4 équivalents ou 24,5 pour 100 d'eau; il est insoluble dans l'alcool; les cristaux sont efflorescents. On l'obtient en décomposant l'hyposulfate de baryte par le sulfate de cuivre. Il est composé de :

Oxyde de cuivre.	35,54
Acide hyposulfurique.	64,46
	100,00

SULFITE DE SOUS-OXYDE DE CUIVRE, Cu^2O,SO^2 = 103,4 ou 1291,2.

Le sulfite de sous-oxyde de cuivre est peu soluble dans l'eau : il s'y dissout quand elle est chargée d'acide sulfureux. Si l'on fait chauffer cette dissolution, le sulfite neutre se dépose peu à peu en petits cristaux d'un beau rouge, pendant que l'excès d'acide sulfureux se dégage; si l'on faisait bouillir longtemps, le sel serait entièrement décomposé; il ne resterait que du sous-oxyde. On peut le préparer en traitant le protoxyde de cuivre par l'acide sulfureux, qui décompose en partie le protoxyde, auquel il enlève la moitié de l'oxygène pour le réduire à l'état de sous-oxyde en se transformant en acide sulfurique $3\ CuO + 2\ SO^2 = CuO,SO^3 + Cu^2O,SO^2$. On l'obtient aussi par double décomposition au moyen d'un sulfite alcalin et du sulfate de protoxyde; il s'opère une réduction semblable du protoxyde, et le sulfite se dépose, si l'on s'est servi d'un sulfite neutre, en poudre cristalline rouge. Si l'on a pris un bisulfite alcalin, le sulfite de sous-oxyde reste en dissolution; puis, en chauffant, on dégage l'excès d'acide sulfureux, et le sulfite de sous-oxyde cristallise. Il est composé de :

Sous-oxyde de cuivre.	69
Acide sulfureux.	31
	100

Digitized by Google

Il se combine avec 2 équivalents de sulfite de potasse : le produit est pulvérulent, jaune et insoluble dans l'eau. Si l'on fait chauffer ce sel dans de l'eau, elle dissout le sulfite de potasse, et laisse celui de cuivre.

L'action réductive de l'acide sulfureux sur le protoxyde de cuivre ne permet pas d'obtenir le sulfite de cet oxyde.

HYPOSULFITE DE SOUS-OXYDE DE CUIVRE, Cu^2O,S^2O^2 = 119,4 ou 1491,2.

Cet hyposulfite n'a encore été obtenu qu'à l'état de combinaison avec les hyposulfites alcalins : ces combinaisons sont presque insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans un excès d'hyposulfite alcalin. On obtient ces sels doubles en traitant la dissolution d'un oxysel de cuivre, excepté le nitrate, par un hyposulfite alcalin dont il ne faut pas mettre un excès. Le nouveau sel se dépose; il se décompose spontanément à la longue, parce qu'il se forme du sulfure de cuivre. On ne peut obtenir l'hyposulfite de protoxyde par la même raison qui empêche d'obtenir le sulfite.

SÉLÉNIURE DE CUIVRE, Cu^2Se, = 102 ou 1282,2.

On trouve ce composé dans les mines de cuivre de Skricherum en Suède et au Hartz : il est disséminé sous forme de dendrites dans de la chaux carbonatée ou de la serpentine; il est gris; son éclat est métallique, il est tendre, fusible : l'acide chlorhydrique ne l'attaque pas. Berzélius l'a trouvé composé de :

Cuivre.	61,47
Sélénium.	38,53

On peut l'obtenir directement en chauffant du cuivre en limaille avec du sélénium; la combinaison s'opère avec ignition : le séléniure fond, l'excès de sélénium se volatilise. Quand on le chauffe dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, la moitié du sélénium se volatilise; il reste un séléniure de la formule Cu^4Se, qui est gris noirâtre : chauffé au contact de l'air, une partie du sélénium se volatilise sans altération; il reste une masse métallique de même composition que le séléniure précédent.

Lorsqu'on précipite la dissolution d'un sel de cuivre par le gaz

Digitized by Google

sélenhydrique, on obtient un dépôt brunâtre qui est un séléniure correspondant au protoxyde, et dont la formule est CuSe.

SÉLÉNIATE DE CUIVRE, $CuO, SeO^3 = 103$ ou 1286,6.

Les caractères de ce sel sont les mêmes que ceux du sulfate : la forme des cristaux est exactement la même, parce qu'ils contiennent le même nombre d'équivalents d'eau : la solubilité suit les mêmes proportions à peu près : on peut l'obtenir en traitant l'oxyde ou le carbonate par l'acide sélénique. Il est composé de :

Oxyde de cuivre.	30,77
Acide sélénique.	69,23
	100,00

SÉLÉNITE DE SOUS-OXYDE DE CUIVRE, $Cu^2O, SeO^2 =$ 126,7 ou 1582,2.

Le sélénite de sous-oxyde de cuivre est blanc, insoluble et s'obtient par double décomposition, ou mieux en traitant le sous-oxyde hydraté par l'acide sélénieux en dissolution.

SÉLÉNITE DE CUIVRE, $CuO\ SeO^2 = 95$ ou 1186,6.

Ce sel obtenu par précipitation à froid est vert, insoluble ; lorsqu'on opère à chaud avec du bisélénite d'ammoniaque, le précipité que l'on obtient est jaunâtre, volumineux ; en se tassant, il forme des grains cristallins, d'un éclat soyeux, d'une belle couleur bleuâtre, contenant de l'eau de cristallisation dont la proportion n'a pas été déterminée et que l'on élimine par la chaleur : il devient alors brunâtre. En chauffant plus fortement, il fond, entre en ébullition par le dégagement d'une partie de l'acide qui se sublime ; il reste alors un sous-sélénite qui est noirâtre, mais que l'on obtient d'un beau vert pistache en traitant le sélénite neutre par une faible dissolution alcaline caustique. Le sélénite neutre est composé de :

Oxyde de cuivre.	33,4
Acide sélénieux.	66,6
	100,0

Digitized by Google

Le tellurate de cuivre est presque insoluble, d'un vert tendre d'une nuance peu agréable; le tellurite, d'un beau vert pistache, est insoluble.

CARBONATE DE SOUS-OXYDE DE CUIVRE, Cu^2O,CO^2.

Ce carbonate est jaune; quand il est sec, il se conserve bien en vase clos; mais à l'air, et surtout quand il est humide, il se change promptement en un mélange de carbonate et d'hydrate de protoxyde bleu : pour le préparer, on verse goutte à goutte une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, dans une autre de carbonate de soude ou de potasse.

CARBONATE DE CUIVRE, CuO, CO^2.

On n'a pas jusqu'ici pu obtenir artificiellement ce carbonate anhydre. On l'a trouvé dans l'Indoustan en petites masses terreuses, noirâtres, qui sont un mélange de carbonate de cuivre et de sesquioxyde de fer, dans lequel Thomson a trouvé :

Carbonate de cuivre.	77,45
Sesquioxyde de fer.	19,50
Silice.	2,11
Perte.	0,94
	100,00

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre par un carbonate alcalin, le précipité que l'on obtient est une combinaison de carbonate et d'hydrate d'oxyde de cuivre, et non du carbonate seulement. Si l'on fait bouillir le liquide au milieu duquel la précipitation a été faite, l'hydrate et le carbonate se décomposent en même temps, et le précipité, qui devient brun-noirâtre, n'est que du protoxyde anhydre; l'acide carbonique s'en dégage entièrement.

On trouve dans la plupart des mines de cuivre des échantillons de cuivre hydrocarbonatés de deux espèces: l'une est verte, l'autre est bleue; quelquefois ils constituent à eux seuls des mines de cuivre importantes, surtout en Sibérie.

Le carbonate vert naturel est quelquefois cristallisé en prisme rhomboïdal droit, plus souvent en masses mamelonnées, composées de minces aiguilles accolées, d'un éclat soyeux qui sert à faire des pla-

Digitized by Google

ques pour ornements de tables, cheminées, etc. : on en fait aussi des vases et même des bijoux. On nomme cette variété *malachite* : les plus beaux échantillons viennent de la Sibérie et de l'Oural : on la nomme quelquefois *vert de montagne, cendre verte*. Le précipité que l'on obtient en traitant un sel de cuivre par un carbonate alcalin est identique avec cette variété naturelle. Les analyses qu'on a faites des composés naturels et des composés artificiels ont donné sensiblement les mêmes résultats :

	Naturel.	Artificiel.
Oxyde de cuivre.	71,84	70,5
Acide carbonique.	19,95	18,0
Eau.	8,21	11,5
	100,00	100,0

On peut le représenter par la formule $CuO,CO^2 + CuO,HO$, c'est-à-dire un équivalent de carbonate et un d'hydrate.

Le carbonate bleu est moins fréquent que le vert; on le nomme aussi, *azurite, bleu de montagne, bleu minéral* : il se trouve plus souvent cristallisé que le carbonate vert, les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal, souvent d'un très-beau bleu, et transparents. Cette couleur se maintient parfaitement; il paraît qu'en Angleterre un fabricant est parvenu à le préparer artificiellement; et on le vend sous le nom de cendres bleues; mais nous n'avons jamais trouvé dans des cendres bleues qui venaient de ce pays une composition différente de celle que l'on prépare en France. Les plus beaux échantillons cristallisés venaient de Chessy près de Lyon; mais depuis longtemps on n'en a plus trouvé dans cette localité : souvent les deux carbonates sont associés; le carbonate vert recouvre quelquefois le carbonate bleu : l'analyse a donné la composition suivante :

Oxyde de cuivre.	69,12
Acide carbonique.	25,60
Eau.	5,28
	100,00

ce qui correspond à la formule : $2\,(CuO,CO^2) + CuO,HO$.

Le carbonate de cuivre se combine facilement avec les carbonates alcalins : ces sels doubles donnent quelquefois des cristaux prismatiques très-longs, mais d'un petit diamètre; ils sont d'un beau bleu d'azur : ils sont tous composés de 1 équivalent de carbonate alcalin et de 1 de carbonate de cuivre.

Digitized by Google

BORATE DE CUIVRE.

Ce sel est insoluble dans l'eau : il est d'un vert pâle; il se dissout dans un excès d'acide; on l'obtient par double décomposition; il fond facilement et donne un verre vert foncé; si l'on y ajoute de la soude, on obtient un verre bleu.

SILICATES DE CUIVRE.

Le sous-oxyde de cuivre se dissout presque en toutes proportions par fusion dans les silicates fusibles qu'il colore en rouge; mais on ne connaît pas le silicate simple, naturel ou artificiel.

Le protoxyde se combine de même très-facilement avec l'acide silicique et les silicates par voie de fusion, et donne ainsi des verres qui sont ou verts ou bleus, et qui n'ont d'importance que comme moyen de coloration des cristaux et des émaux. Dans la nature on trouve plusieurs silicates, qui sont connus sous les noms de *dioptase*, *kieselmalachite*, et de *sommervillite*. Tous sont hydratés. Le cuivre dioptase vient d'Allyn-Toubé, dans le pays des Kirghises : il est quelquefois en beaux cristaux prismatiques hexaèdres, transparents, d'un beau vert; il peut être représenté, d'après l'analyse de M. Hess, par la formule $3\,Cu\,O + 2\,Si\,O^3 + 3HO$. La kieselmalachite est amorphe, vert pâle ; sa formule est la même, sauf la quantité d'eau, qui est 6 HO. Cette variété se trouve dans l'Oural et à Bogellosk en Sibérie.

Enfin, la sommervillite, que l'on rencontre à Sommerville dans le New-Jersey, sur les bords du Kariton, accompagné de cuivre, natif, oxydulé, carbonaté, etc., est encore le même silicate avec 12 HO. Cette variété est rarement pure, jamais cristallisée, et forme ou des enduits vitreux d'un beau vert, ou des masses d'un bleu clair; ces minéraux sont composés de :

	Dioptase.		Kieselmalachite.		Sommervillite.
Oxyde de cuivre	45,1		40,0		35,1
Silice.	36,4		36,0		35,4
Eau.	12,5		20,2		28,5
Alumine	2,4				
Chaux.	3,4				
Magnésie. . . .	0,2	Silice, argile et perte	3,8	Oxyde de fer	1,0
	100,0		100,0		100,0

Digitized by Google

Un autre minéral, nommé *malachite silicifère*, est une combinaison de silicate et de carbonate de cuivre, qui contient :

Oxyde de cuivre.	50
Acide silicique.	26
Acide carbonique.	7
Eau.	17
	100

PHOSPHURES DE CUIVRE.

Le phosphure de cuivre est gris-clair, dur, cassant, susceptible de poli en prenant un éclat métallique assez vif : il est beaucoup plus fusible que le cuivre; il contient 20 pour 100 de phosphore; si on le chauffe à une haute température à l'abri de l'air, il perd une grande partie du phosphore qu'il contenait et n'en retient plus que 7,7 pour 100 : le premier s'obtient en projetant du phosphore sur de la tournure de cuivre, chauffée au rouge. Le phosphure que l'on obtient en décomposant l'oxyde de cuivre par le gaz hydrogène phosphoré à une douce chaleur contient 25 pour 100 de phosphore ; on l'obtient par voie humide en faisant passer le même gaz à travers la dissolution d'un sel de cuivre.

PHOSPHATES DE CUIVRE.

On rencontre dans la nature divers phosphates de cuivre basiques; l'un deux se trouve quelquefois cristallisé en octaèdres, mais plus souvent en mamelons compactes et fibreux, d'un vert foncé. Sa variété mamelonnée est d'un vert bleuâtre; sa composition est différente :

	Phosphate vert.	Phosphate bleu.
Oxyde de cuivre.	64	65,4
Acide phosphorique. . .	29	31,1
Eau.	7	3,5
	100	100,0

on le trouve à Libethen et à Reinbreitbach.

L'autre variété cristallise en prismes rhomboïdaux obliques : on la trouve aussi fibreuse et terreuse à Virneberg, près de Reinbreitbach; elle est de couleur verte, et composée de :

Oxyde de cuivre.	63
Acide phosphorique. . . .	22
Eau.	15
	100

Digitized by Google

On trouve à Libethen une autre variété qui est bleuâtre, dans laquelle les rapports entre l'oxyde de cuivre et l'acide phosphorique sont les mêmes : elle ne contient que 8 d'eau et 5 de carbonate de cuivre vert.

Ces phosphates sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides nitrique, chlorhydrique et phosphorique. Lorsqu'on traite un sel de cuivre par le phosphate de soude, on obtient un précipité bleuâtre contenant de l'eau de cristallisation, que l'on dégage par la calcination; il devient alors brun; sa dissolution dans l'acide phosphorique se prend en masse gommeuse verte par l'évaporation. L'hydrate contient 4 équivalents d'eau. Le phosphate calciné est représenté par la formule $(CuO)^2 Po^5$. Il est composé de :

Oxyde de cuivre.	52,44
Acide phosphorique.	47,56
	100,00

PHOSPHITE DE CUIVRE, $(CuO)^2, PO^3$.

Le phosphite de cuivre est insoluble, d'un beau bleu, il se décompose par la chaleur en phosphate acide et cuivre; on l'obtient par double décomposition.

ARSENIURE DE CUIVRE.

Le cuivre se combine avec l'arsenic quand on le chauffe dans un courant de vapeur d'arsenic, ou quand on projette de l'arsenic sur du cuivre chauffé au rouge. Le produit que l'on obtient est d'un blanc-grisâtre éclatant; mais, exposé à l'air, il se ternit rapidement; il est très-cassant : lorsqu'on le chauffe à une haute température, la plus grande partie de l'arsenic se volatilise; il en reste toujours assez cependant pour que le résidu ne soit pas très-malléable : lorsqu'on met un sel de cuivre en contact avec de l'hydrogène arséniqué, on obtient un précipité pulvérulent qui est de l'arseniure de cuivre : on n'est cependant pas parvenu à obtenir des combinaisons à proportions bien définies.

On trouve dans la nature des minerais de composition variable, qui sont tous composés d'arseniure et de sulfure de cuivre, et d'autres métaux; on les désigne en général par le nom de *cuivre gris*. Tous les cuivres gris contiennent du fer, souvent et de l'an-

Digitized by Google

timoine, de l'argent, quelquefois du plomb et du zinc : il est très-remarquable de voir que les cuivres plombifères ne contiennent pas d'argent, quand les sulfures de plomb en renferment presque toujours. Ces variétés sont souvent cristallisées en tétraèdres plus ou moins modifiés, d'un gris d'acier, très-éclatants, plus souvent amorphes, et d'un gris plus foncé. Le cuivre gris simple a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Freyberg.	Cornwall.	Sainte-Marie-aux-Mines.
Cuivre.	42,5	45,2	39,2
Fer.	27,5	9,2	4,5
Argent.	0,9	0,0	1,0
Antimoine. . .	0,0	0,0	4,5
Arsenic.	15,6	16,8	25,0
Soufre.	10,0	28,8	22,8
Perte.	3,5	0,0	3,0
	100,0	100,0	100,0

Le cuivre gris antimoniacal varie autant dans sa composition que le cuivre gris proprement dit, mais contient toujours une beaucoup moins grande proportion d'arsenic, et beaucoup plus de soufre. Klaproth a trouvé dans un échantillon 6,2 pour 100 de mercure; tous contiennent du zinc : dans une variété venant de Zilla près de Clausthal, M. H. Rose n'a pas trouvé d'arsenic. Les analyses de 3 échantillons venant 1° du Dillembourg, 2° de Gersdorf près Freyberg, 3° de Kapnicken Hongrie, citées par M. H. Rose, donnent les proportions suivantes :

	1°	2°	3°
Cuivre.	38,4	38,6	38,0
Fer.	1,5	4,9	0,9
Zinc.	6,8	2,7	6,8
Antimoine. . . .	25,2	16,5	23,9
Argent.	0,8	2,4	0,6
Arsenic.	2,3	7,2	2,9
Soufre.	25,0	26,3	26,3
		Perte 1,4	0,6
	100,0	100,0	100,0

Les variétés plombeuses ne contiennent pas d'arsenic, et rentrent dans les sulfures complexes que nous avons cités, sous les

Digitized by Google

noms de *bournonite, endélione*, et ne sont comprises dans les cuivres gris qu'en raison de leur couleur.

ARSENIATES DE CUIVRE.

On trouve dans la nature plusieurs combinaisons de l'oxyde de cuivre avec l'acide arsénique; elles diffèrent de couleur, et ne contiennent pas les mêmes proportions d'eau : 1° Sous le nom d'*olivénite*, on comprend le cuivre arseniaté cristallisé, en prismes, en octaèdres aigus, quelquefois mamelonné, d'un vert sombre, brillant, quelquefois anhydre, que l'on trouve dans le Cornwall, près de Coblentz, à Vaury près de Limoges, etc. Dans cette variété et trouvent des corps dont la composition est assez différente :

		Variété jaune paille,	Wood Copper.
Oxyde de cuivre. . .	50,6	60,0	28
Acide arsénique. . .	45,0	39,7	72
Eau.	3,5	»	»
Perte.	0,9	0,3	»
	100,0	100,0	100

2° L'*érinite*, qui est en lames hexagonales, d'un vert pur, rarement bleuâtre, n'a pas une composition plus constante : on trouve cette variété dans le Cornwall, en Irlande, en Hongrie, etc. Les compositions les plus éloignées ont donné :

Oxyde de cuivre. . .	39	59,4
Acide arsénique. . .	43	33,8
Eau.	17	5,0
Gangue et perte. . .	1	1,8
	100	100,0

3° La variété désignée par les noms de *liroconite*, qui est en octaèdres très-surbaissés, vert de gris ou d'un beau bleu de ciel, est composée de :

Oxyde de cuivre.	50,0
Acide arsénique.	14,3
Eau.	35,7
	100,0

Enfin on trouve des minéraux qui sont des combinaisons d'arseniates de cuivre et de fer, dans lesquels les proportions de ces deux arseniates varient beaucoup.

Digitized by Google

L'arséniate artificiel s'obtient par double décomposition : il se précipite sous forme d'une poudre verdâtre, insoluble, qui a pour formule : $(CuO)^2, AsO^5$.

ARSÉNITE DE CUIVRE.

Cette combinaison est insoluble, d'un vert pistache, dont la nuance est un peu variable ; on la nomme dans les arts *vert de Scheele ;* on s'en sert pour la peinture à l'huile, les papiers peints, et même pour la teinture des étoffes ; ce qui présente un danger réel. Pour le préparer, on dissout 3 parties de potasse perlasse et d'acide arsenieux dans 14 d'eau, à l'ébullition : on ajoute cette dissolution par petites parties, dans une dissolution bouillante de 3 parties de sulfate de cuivre dans 40 d'eau ; on ne cesse d'agiter pendant que l'on verse la dissolution d'arsenite de potasse : on laisse ensuite reposer, et l'on décante la liqueur ; quand elle est claire, on lave avec de l'eau chaude ; on laisse reposer ; on décante ; puis on lave encore une fois de la même manière ; enfin on jette sur une toile ; on laisse égoutter pour faire sécher à une douce chaleur.

CYANURES DE CUIVRE.

SOUS-CYANURE DE CUIVRE, $Cu^2 Cy$ = 89,4 ou 1116,2.

Ce cyanure, qui correspond au sous-oxyde, est blanc, gélatineux à l'état d'hydrate, pulvérulent quand il est sec, il est soluble dans l'ammoniaque ; sa dissolution est incolore ; on l'obtient en traitant l'hydrate de sous-oxyde par l'acide cyanhydrique ; il est composé de :

Cuivre.	70,9
Cyanogène. . .	29,1
	100,0

Le sous-cyanure de cuivre se combine avec les cyanures alcalins. On obtient deux combinaisons cristallisables : l'une en lames minces, incolores ; on l'obtient en dissolvant le cyanure de cuivre dans celui de potassium, jusqu'à saturation ; il est représenté par la formule $KCy + Cu^2Cy$. Lorsqu'on dissout les cristaux dans l'eau pure, ils se décomposent. Le cyanure de potassium se dissout presque seul : l'acide sulthydrique n'en sépare pas facilement le cuivre. En

Digitized by Google

dissolvant ces cristaux dans une dissolution de cyanure de potassium de manière à ce qu'il y ait un notable excès de ce dernier sel, on obtient de gros cristaux incolores, qui sont solubles sans décomposition, et ont pour formule $3KCy + Cu^2Cy$.

Le cyanure double formé par le cyanure de sodium cristallise en aiguilles.

CYANURE DE CUIVRE, $CuCy = 57,7$ ou $720,6$.

Le cyanure de cuivre est jaune foncé, insoluble dans l'eau : l'acide chlorhydrique le dissout; l'eau le précipite de cette dissolution : il est soluble dans le cyanure de potassium; la dissolution est à peine colorée; lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il perd la moitié du cyanogène et passe à l'état de sous-cyanure : il forme avec le sous-cyanure une combinaison d'un vert jaunâtre que l'on obtient en traitant le nitrate de cuivre par le cyanure d'ammonium : le dépôt contient un équivalent de chacun deux, plus 5 équivalents d'eau. Le cyanure de cuivre est composé de :

Cuivre.	54,9
Cyanogène.	45,1
	100,0

FERROCYANURE DE CUIVRE, $2\,(CuCy) + Fe\,Cy = 16914$ ou $2116,2$.

Lorsqu'on traite un sel de cuivre par le ferrocyanure de potassium, il se forme un précipité d'une belle couleur brune, un peu rougeâtre, qui est le ferrocyanure de cuivre; il est insoluble dans l'eau. Quelque peu qu'il y ait de cuivre dans une dissolution, le ferrocyanure le fait reconnaître, la dissolution prenant immédiatement une coloration rougeâtre.

Le ferricyanure de cuivre $3\,(CuCy) + Fe^2\,Cy^3$ est insoluble, d'un brun jaunâtre sale, et est sans importance.

Le sous-sulfocyanure de cuivre est blanc, insoluble dans l'eau, et s'obtient par double décomposition; il est insoluble dans les acides fortement étendus d'eau. Ces acides concentrés le décomposent.

Le sulfocyanure est d'un beau noir velouté, très-peu soluble dans l'eau qu'il colore en brun il est peu stable, et s'obtient par double décomposition.

Digitized by Google

Les combinaisons de l'oxyde de cuivre avec les acides métalliques offrent peu d'intérêt. On trouve dans la nature un chromate double de plomb et de cuivre, connu sous le nom de *vauquelinite*, qui est d'un vert plus ou moins foncé. On le trouve à Bérésoff en Sibérie et au Brésil : il est quelquefois en petits prismes rhomboïdaux, plus souvent en petites couches superficielles. Il est composé de :

Oxyde de plomb.	61
Oxyde de cuivre.	11
Acide chromique.	28
	100

On trouve aussi en Sibérie le vanadate de cuivre ; il est quelquefois en cristaux assez volumineux et jaunâtres.

ALLIAGES FORMÉS PAR LE CUIVRE.

Le cuivre, en s'unissant avec les autres métaux, produit des alliages dont quelques-uns sont d'une très-grande importance et sont fabriqués en quantités énormes : ces fabrications rentrent complétement dans la métallurgie ; mais il est nécessaire de donner ici et leurs compositions et leurs propriétés.

ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ALUMINIUM.

M. Debray a préparé plusieurs alliages avec ces deux métaux : lorsqu'il y a plus de $\frac{1}{5}$ ou 20 pour 100 d'aluminium, l'alliage est blanc ; lorsqu'il contient 10 pour 100 d'aluminium, il se forge très-facilement à chaud, et présente plus de dureté que le bronze ordinaire. Il est jaune : celui qui ne contient que 5 pour 100 d'aluminium est jaunâtre, d'un éclat plus vif que les précédents : ils s'obtiennent facilement en ajoutant l'aluminium successivement, par petites parties, dans le cuivre fondu.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Ces alliages sont connus sous le nom de *laiton*, et aussi sous celui de bronze, quoique le bronze véritable soit un alliage de cuivre et d'étain : ainsi tous les bronzes dorés dont sont formés les pendules, candélabres, etc., sont en laiton. Les anciens l'ont souvent employé cet alliage, quoiqu'ils n'eussent pas obtenu le zinc isolément : aussi le fabriquaient-ils en fondant le cuivre avec la calamine, à laquelle ils avaient reconnu la propriété de produire un métal jaune,

Digitized by Google

qu'ils nommaient *aurichalcum;* ils en connaissaient trois variétés.

On obtient maintenant un plus grand nombre d'alliages de ces deux métaux : on en fait varier les propriétés générales, la couleur, par l'addition de plomb, d'étain, etc., et chacune de ces variétés a reçu dans le commerce des noms particuliers ; ce sont des alliages multiples dont quelques-uns sont employés pour fabriquer la bijouterie en faux, et qui ressemblent plus ou moins à l'or par la couleur.

Le zinc atténue toujours la couleur de cuivre et dans certaines proportions lui donne une belle couleur jaune : ces alliages ont toujours une densité supérieure à la moyenne des métaux employés ; ils sont plus facilement fusibles que le cuivre.

On nomme *arco,* dans le commerce des métaux, un alliage pour ainsi dire préparatoire, qui provient souvent de la fusion des vieux cuivres jaunes, mélangés de cuivre rouge, et dans lequel la proportion de zinc varie beaucoup ; on s'en sert ensuite pour faire du laiton, en ajoutant, d'après sa composition, les quantités de zinc ou de cuivre nécessaires pour obtenir le laiton proprement dit.

Le *potin* est un alliage qui contient quelquefois jusqu'à 50 pour 100 de zinc ; il n'est pas malléable, et sert seulement à couler les pièces grossières dont le prix de revient est diminué de la différence qu'il y a entre le prix du cuivre et celui du zinc ; cependant il est généralement composé de :

Cuivre.	72
Zinc.	25
Étain.	1
Plomb.	2
	100

Le laiton proprement dit, de première qualité, est composé de 66 de cuivre et de 34 de zinc ; il est d'un assez beau jaune ; il sert à faire les ustensiles usuels, des chaudières, des fils de toute grosseur, etc. Ce laiton contient toujours une petite proportion de plomb et d'étain ; les analyses des laitons de première qualité de Stolberg et de Jemmapes, faites par M. Berthier, ont donné :

	Stolberg.	Jemmapes.
Cuivre.	65,8	64,1
Zinc.	31,7	33,6
Plomb.	2,2	2,0
Étain.	0,3	0,3
	100,0	100,0

Digitized by Google

Le plomb et l'étain qui s'y trouvent n'y ont pas été ajoutés, mais y existent naturellement, parce que le cuivre ou le zinc les contiennent. Lorsque le laiton ne renferme pas de plomb ni d'étain, il est beaucoup plus malléable; mais il est alors presque impossible de le tourner; il empâte les outils, surtout les limes.

Le laiton de Romilly, qui se travaille parfaitement au marteau, est composé de :

Cuivre.	70
Zinc.	30
	100

Celui qui est connu sous le nom de *chrysocale*, et dont la couleur se rapproche tant de celle de l'or, est composé de :

Cuivre.	90,4
Zinc.	8,0
Plomb.	1,6
	100,0

L'alliage statuaire des frères Keller, lequel a été adopté avec quelques modifications pour la fabrication des nouvelles monnaies de cuivre, est composé moyennement de :

Cuivre.	91,40
Zinc.	5,53
Étain.	1,70
Plomb.	1,37
	100,00

Pour fabriquer le laiton, on suit deux procédés: 1° on fond le cuivre; puis on y ajoute peu à peu le zinc, parce qu'au moment où la combinaison des deux métaux s'opère, il y a dégagement d'une si grande quantité de chaleur que, si l'on mettait tout le zinc à la fois, une grande quantité serait volatilisée, et même avec une sorte d'explosion; 2° en fondant le cuivre rosette avec de la calamine ou de la blende grillées et du charbon : c'est ce dernier procédé qui seul était connu des anciens.

ALLIAGE DE CUIVRE, ZINC ET NICKEL; PACKFONG, MAILLECHORT.

Les coffrets chinois sont ordinairement garnis de serrures fabriquées, ainsi que leurs clefs, avec un alliage qu'ils nomment *packfong*, que l'on nommait en Europe *cuivre blanc*, dont l'analyse a déterminé la composition : on y trouve :

Digitized by Google

Cuivre.	40,4
Nickel	31,6
Zinc.	25,4
Fer.	2,6
	100,0

Depuis que la fabrication du nickel a pris une assez grande extension en Allemagne, on a, d'après cette analyse, recherché les meilleures proportions pour obtenir des alliages du même genre, en changeant seulement les proportions pour modifier la couleur, la dureté, la malléabilité. Ces alliages, qui sont d'un blanc plus ou moins jaunâtre, se fondent bien, sont assez malléables et peuvent se forger; ils sont susceptibles d'un assez beau poli; on en fait des couverts, des plateaux, des garnitures de harnais. La proportion du cuivre varie de 50 à 63 pour 100; celle du nickel de 20 à 25; celle du zinc de même : on ajoute à celui qui est destiné à être soudé 2 pour 100 de plomb. Celui qui se lamine le mieux est composé de :

Cuivre.	60
Nickel.	20
Zinc.	20
	100

Lorsqu'on soumet le laiton à une haute température, pendant un temps assez long, la plus grande partie du zinc se volatilise : cependant le cuivre en retient toujours une petite proportion : au rouge blanc ordinaire, il en reste 16 pour 100; à la température de la fusion du fer, il n'en reste que 4; si l'on chauffe au contact de l'air, on peut brûler tout le zinc.

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAIN; BRONZES.

Le véritable bronze, auquel on donne aussi le nom d'*airain*, est toujours un alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute quelquefois d'autres métaux. Les anciens le connaissaient et en faisaient même un usage beaucoup plus fréquent que les modernes : les Péruviens et les Mexicains s'en servaient également; on en faisait non-seulement des objets d'ornement, des statues, mais aussi des instruments aratoires, des outils et des armes, dans lesquels Vauquelin a trouvé :

Digitized by Google

Cuivre.	85
Étain.	14
Fer.	1
	100

L'alliage avec lequel on fait encore souvent les miroirs de télescope est composé autrement; il est beaucoup plus blanc, très-dur, et prend un très-beau poli. Il est composé de :

Cuivre.	66
Étain.	34
	100

Le fer étant, dans les temps anciens, beaucoup moins connu que maintenant, le bronze remplaçait non-seulement le fer, mais aussi l'acier; les sculptures et les gravures faites en Égypte sur les pierres dures comme le granit, les porphyres, etc., et dont les arêtes sont si nettes et si vives, ont été faites au moyen d'outils de bronze : ces alliages, très-durs, sont susceptibles de prendre un beau poli; on en faisait des miroirs que Klaproth a trouvés composés de :

Cuivre.	62
Étain.	32
Plomb.	6
	100

Les bronzes ont toujours une densité plus grande que la moyenne des métaux qui le composent; ils ont très-peu de malléabilité quand ils contiennent moins de 85 pour 100 de cuivre; Ces alliages présentent ce singulier caractère, que, contrairement à l'acier, qui prend plus de dureté et perd sa malléabilité par la trempe, ils acquièrent une certaine ductilité par cette opération, sans que cependant elle soit bien considérable; le cuivre d'ailleurs jouit de la même propriété à un degré moins élevé.

La couleur de ces alliages varie avec les proportions des deux métaux; celui qui contient 24 pour 100 d'étain est presque blanc: quand il y a 34 pour 100 de ce métal, l'alliage est d'un gris bleuâtre très-cassant; son éclat est très-vif. Celui qui sert à fabriquer les canons, et qui contient 10 pour 100 d'étain, est d'un jaune sombre, très-dur et très-tenace en même temps : le métal de cloche varie beaucoup dans sa composition; ce qui tient à ce que, lorsqu'on était obligé de les refondre, on demandait aux habitants de la localité d'y ajouter des matériaux pour compenser la perte que la fusion pourrait causer. La composition moyenne des cloches neuves est de 78 à

Digitized by Google

80 de cuivre et de 22 à 20 d'étain. Dans des cloches anciennes on a trouvé du zinc, du plomb, du bismuth, de l'antimoine. Tous ces métaux nuisent au son que la cloche doit produire; mais le plomb est plus nuisible que tous les autres. Thomson a trouvé dans une cloche anglaise :

Cuivre.	80,0
Étain.	10,1
Zinc.	5,6
Plomb.	4,3
	100,0

Le bourdon de la cathédrale de Rouen, que l'on nomme *cloche d'argent*, et qui a été fondu vers 1600, est composé de :

Cuivre.	71,0
Étain.	26,0
Zinc.	1,8
Fer.	1,2
	100,0

Le fer qui se trouve dans cet alliage y est probablement accidentel; mais on en met dans l'alliage des canons, parce qu'on pense qu'il augmente la ténacité en : pour l'introduire, ajoute au bain en fusion 1 partie de fer-blanc pour 100 de bronze.

Les tamtams n'ont pas encore pu être fabriqués en Europe, malgré la découverte de Darcet, qui a montré que le bronze prend de la malléabilité par la trempe : leur alliage est analogue à celui des cloches : 78 de cuivre et 22 d'étain.

Les alliages de cuivre et d'étain, lorsqu'ils sont coulés en masses un peu considérables, sont sujets à se séparer en divers alliages de fusibilité différente : les uns très-riches en étain et très-fusibles, les autres n'en contenant que très-peu et bien moins fusibles : cette séparation, que l'on nomme *liquation*, est la cause de la difficulté que l'on éprouve pour obtenir des pièces de canon d'un fort calibre en bronze. Nous reviendrons en détail sur cet accident en traitant, dans le volume suivant, de la fabrication du bronze.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE PLOMB.

Il n'est pas bien certain que ces deux métaux s'allient réellement. Cependant, quand on ajoute du plomb à du cuivre en fusion, on obtient une masse homogène qui peut être coulée en lingots; mais,

Digitized by Google

lorsqu'on soumet cet alliage à l'action d'une température insuffisante pour fondre l'alliage lui-même, on voit s'écouler un métal très-fusible, qui est du plomb contenant une très-petite quantité de cuivre : le lingot a conservé sa forme ; mais il est caverneux comme une éponge, qui est du cuivre contenant une petite quantité de plomb. Cette liquation facile est utilisée en métallurgie pour le traitement du cuivre argentifère, auquel on enlève l'argent au moyen du plomb, qui forme avec ce métal un alliage plus fusible que le plomb lui-même. Ce qui peut faire penser qu'il y a vraiment combinaison entre les deux métaux, c'est que l'alliage fondu, et celui qui reste en masse caverneuse que l'on nomme *carcasse*, sont en proportions définies : dans chacun d'eux il y a 12 équivalents du métal le plus abondant, et 1 seulement de l'autre.

Les alliages que le cuivre forme avec les autres métaux que nous avons déjà étudiés sont sans importance.

On trouve dans le commerce des poudres métalliques de diverses couleurs, qui sont vendues sous le nom de *bronzes de couleur :* elles sont préparées au moyen du cuivre laminé très-fin, puis battu comme l'or, et disposé comme lui dans de petits livrets. Ces cuivres battus sont quelquefois d'un alliage semblable au chrysocale, et sont employés pour faire les fausses dorures sur bois, sur papier, sur carton, sur les statuettes, etc. Les rognures de ces feuilles, taillées de la grandeur des livrets, sont désignées par le nom d'*épissures ;* ce sont elles qui servent à la fabrication des bronzes de couleur en les réduisant en poudre impalpable.

La préparation de ces poudres se fait de la manière suivante.

Les épissures sont parfaitement nettoyées au besoin, puis passées à travers un tamis métallique sur lequel on les frotte avec une brosse de chiendent, qui les réduit en une sorte de son : on en fait alors une pâte, soit avec de l'eau de gomme, soit avec de l'eau iniellée, pour porphyriser sous des meules, disposées comme celles dont se servent les fabricants de moutarde, jusqu'à ce que la matière soit arrivée à l'état de ténuité qui est nécessaire : on lave alors avec le plus grand soin pour enlever toutes les substances étrangères, et l'on sèche à l'étuve pour passer ensuite à travers des tamis très-fins de plusieurs numéros pour avoir divers degrés de poudre. On pulvérise ainsi diverses sortes d'épissures, les unes d'un alliage couleur d'or pâle, les autres d'un alliage dont la couleur est celle de l'or pur et que l'on nomme *or anglais* dans le commerce, enfin avec du cuivre rouge; toutes donnent des bronzes de nuances diverses.

Digitized by Google

Pour donner à ces différentes substances les couleurs que l'on veut obtenir, on les met en petite quantité dans des bassines de cuivre rouge, avec très-peu d'axonge ou d'huile, sur un feu un peu vif, et l'on remue sans interruption au moyen d'une spatule mince en bois dur, pour empêcher de brûler ; on chauffe ainsi jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la nuance désirée, et l'on retire immédiatement du feu. On obtient ainsi les nuances suivantes :

1° Avec les épissures d'or pâle :

Or foncé.
Vert.
Citron.
Orange.

2° Avec les épissures d'or anglais :

Citron.
Or vert.
Or ducal.

3° Avec les épissures de cuivre rouge :

Couleur chair.
Rouge feu.
Écarlate.
Carmin.
Cramoisi.
Violet.
Lilas.

SÉPARATION DU CUIVRE DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

La propriété que possède le cuivre d'être précipité de ses dissolutions rendues acides par l'acide sulfhydrique rend facile la séparation des métaux alcalins ou terreux et du fer, du zinc, du chrome, du nickel, du cobalt, de l'uranium, du vanadium, du titane. Mais ce réactif précipite le cadmium, l'étain, le bismuth, l'antimoine, le plomb en même temps que le cuivre : si donc l'un de ces métaux l'accompagne, ils sont précipités ensemble ; mais on est certain d'avoir éliminé les autres. Après avoir séparé ces sulfures, il faut les dissoudre dans l'acide nitrique un peu concentré; cet acide sépare l'étain et l'antimoine, qui se déposent à l'état d'oxydes insolubles; mais la dissolution retient le cuivre, le plomb, le bismuth et le cadmium; la liqueur filtrée étant traitée par un excès de carbonate

Digitized by Google

d'ammoniaque, on précipite d'abord tous ces métaux ; mais l'excès du réactif dissout le cuivre seulement. Si c'était un alliage de cuivre et d'étain ou d'antimoine, en dissolvant dans l'acide nitrique l'oxyde d'étain ou d'antimoine qui se forme étant insoluble, la séparation se fait par la filtration ; puis on précipite la liqueur filtrée bouillante par la potasse caustique. Mais il vaut mieux précipiter les dissolutions de ces métaux et de l'arsenic dans l'eau régale par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ; ce réactif les précipite tous d'abord, puis les redissout, excepté le sulfure de cuivre, qui, après avoir été lavé avec de l'eau contenant un peu de ce sulfhydrate, doit être redissous pour être précipité par la potasse. Si c'est un alliage de plomb et de cuivre, la dissolution nitrique est traitée par l'acide sulfurique qui précipite le plomb ; mais il faut évaporer et chasser l'excès d'acide, le sulfate de plomb étant soluble dans l'acide sulfurique concentré. Le cuivre doit toujours être dosé à l'état d'oxyde anhydre.

MERCURE, Hg = 100 ou 1250.

Le mercure se rencontre à l'état natif en petits globules disséminés dans toutes les mines de mercure : aussi est-il connu de toute antiquité ; mais c'est principalement à l'état de sulfure qu'on le trouve ; et c'est le seul minerai qui puisse servir pour son extraction. Les autres combinaisons naturelles sont trop peu abondantes, et ne sont considérées que comme échantillons minéralogiques. Les mines les plus abondantes et les plus anciennement exploitées en Europe sont celles d'Idria en Illyrie, d'Almaden en Espagne, de Moschel dans le duché de Deux-Ponts, en Bavière, puis d'Horsowitz en Bohême ; on en trouve de grandes quantités en Chine, au Mexique, et depuis quelques années en Californie.

Le mercure est le seul métal qui soit liquide à la température ordinaire ; il ne peut même être solidifié que par un abaissement considérable de température, à — 40°. On le solidifie facilement au moyen de l'acide carbonique solide mêlé d'éther ; il est alors mou comme le plomb, et rend comme lui un son mat quand on le frappe, ce que l'on doit faire avec un maillet de bois ; un marteau de métal, en raison de sa conductibilité, le ferait liquéfier rapidement. On peut, au moyen de la congélation, l'obtenir cristallisé ; il prend la forme d'un octaèdre régulier. Il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'acide carbonique pour le solidifier ; on y

Digitized by Google

parvient au moyen d'un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace préalablement refroidis à — 14°, par un mélange de glace et de sel.

Le mercure est blanc, brillant; sa densité est 13,596 à 0°. Elle augmente sensiblement par le froid et diminue lorsqu'on le chauffe : sa dilatabilité est régulière depuis 0° jusqu'à + 100°; elle est de 0,18153 par chaque degré centigrade ou $\frac{1}{5506}$ de son volume primitif à 0°; il bout à + 350° du thermomètre à air; ce qui correspond à + 360° du thermomètre à mercure : la densité de sa vapeur est 6,976, d'après M. Dumas.

La tension de la vapeur de mercure est très-faible à la température ordinaire; mais on la démontre facilement au moyen de l'expérience faite par M. Faraday : on colle une feuille d'or au bouchon d'un flacon dans lequel on introduit un peu de mercure; la feuille d'or ne tarde pas à être amalgamée lorsque la température est à + 20°. Mais, si la température est à 0°, l'effet ne se produit que si la feuille d'or est très-peu élevée au-dessus du mercure. Cette tension de la vapeur de mercure est la cause des globules de mercure qui se condensent à la partie supérieure des tubes de baromètres; elle est aussi rendue évidente par l'effet qu'elles produisent même à la température ordinaire, sur les plaques daguerriennes. Lorsqu'on fait bouillir de l'eau sur du mercure, il y a toujours une petite quantité du métal volatilisée : M. Stromeyer a constaté qu'il se volatilisait avec l'eau depuis la température de + 80°. La chaleur spécifique du mercure est 0,03332, selon M. Regnault; il absorbe à la longue l'oxygène de l'air, et l'oxyde produit reste disséminé et peut être dissous dans la masse du métal. L'acide chlorhydrique est sans action sur le mercure, même quand il est concentré et bouillant; le chlore se combine, au contraire, immédiatement avec lui. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux; l'acide nitrique concentré ou étendu le dissout à froid et à chaud.

Le soufre se combine avec lui à chaud, et par voie humide quand on y ajoute une dissolution alcaline.

Le mercure du commerce est à peu près pur lorsqu'il arrive directement de la mine; mais celui qui a passé par les mains des marchands est souvent altéré par l'addition de métaux étrangers d'une valeur beaucoup moins grande, tels que le plomb, le zinc, l'étain, le bismuth; celui qui a servi dans les cuves des laboratoires est toujours plus ou moins altéré : lorsqu'on achète du mercure, il est né-

Digitized by Google

cessaire de s'assurer de sa pureté ; pour cela on en distille une petite quantité dans une cornue de verre : s'il est pur, il ne doit pas laisser de résidu.

La purification du mercure ne peut pas être obtenue facilement par sa distillation; elle s'opère toujours avec des soubresauts qui entraînent nécessairement une portion du métal impur avec les vapeurs. Cette opération, lorsqu'elle a lieu sur une faible quantité, peut être faite dans une petite cornue de verre; mais, si l'on agit sur des quantités un peu considérables, il faut avoir recours à une cornue de fonte ou à une de ces bouteilles de fer forgé dans lesquelles on expédie ce métal : à la place du bouchon à vis on adapte un bout de canon de fusil recourbé, qui remplace le col d'une cornue. Dans tous les cas, à l'extrémité du col on fait plusieurs tours d'un linge qui sert d'allonge, et qui doit être arrosé par un filet d'eau pendant tout le temps de la distillation (*fig.* 281).

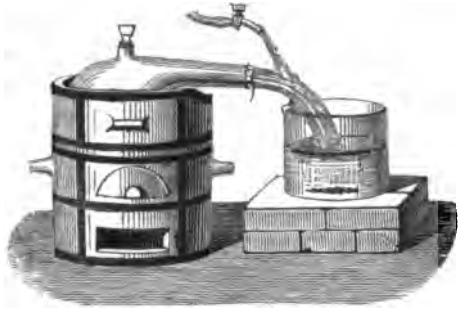


Fig. 281.

Cette opération ne donnant pas facilement du mercure pur, on lui préfère les traitements par voie humide : 1° On traite le mercure par une petite quantité d'acide nitrique étendu du double de son volume d'eau ; on agite de temps en temps, et on laisse en digestion pendant 24 heures : l'acide dissout l'oxyde de mercure qui se trouve souvent mêlé dans le métal; le nitrate de mercure est ensuite décomposé par les métaux étrangers plus électro-positifs que le mercure. Lorsque la réaction est achevée, on décante le mercure ; on le lave à plusieurs eaux ; puis on le sèche en le chauffant dans une bassine de fonte. On peut remplacer l'acide nitrique par une dissolution de chlorure de mercure (sublimé corrosif), ou même de perchlorure de fer qui produisent le même effet que l'acide nitrique : le premier est réduit pour les métaux étrangers qui se dissolvent ; le second cède du chlore aux divers métaux et même au mercure, si l'on en met un excès; dans tous les cas, il faut laver, puis sécher. Ces procédés ne peuvent enlever ni l'or ni l'argent qui pourraient se trouver accidentellement dans le mercure ; il faut nécessairement alors avoir recours à la distillation, après avoir opéré par la voie humide.

Digitized by Google

Lorsque le mercure ne contient que des corps divisés en suspension, il suffit de le passer à travers une peau de chamois, ou même dans un entonnoir dont le bec a été très-effilé à la lampe. On s'aperçoit assez facilement de l'impureté de ce métal ; quand il est pur, il coule sur le verre ou la porcelaine en globules ronds sans laisser de traces ; s'il contient une petite quantité d'un autre métal, les globules s'allongent : on dit alors qu'il *fait la queue*, et il laisse une trace qui adhère après les parois.

Les procédés les plus certains pour se procurer du mercure pur consistent à chauffer dans des cornues, soit du sulfure de mercure avec de la limaille de fer ou du minium, soit de l'oxyde de mercure seul ; le métal distille alors sans soubresauts, à mesure que ces combinaisons se détruisent.

Le mercure exerce une action particulière sur l'économie animale; il cause un tremblement souvent très-violent et une salivation abondante aux ouvriers qui ont occasion de le manier habituellement, où qui sont seulement exposés à ses vapeurs : quelques-uns de ses sels sont très-vénéneux ; nous verrons quels sont les moyens employés pour en détruire les effets.

Le mercure est employé en nature, en médecine. On prépare une eau mercurielle vermifuge en faisant bouillir du mercure avec une infusion amère.

MERCURE SACCARIN.

On s'en sert pour le traitement des vers on le fait en triturant 1 partie de mercure avec 2 de sucre blanc, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus le mercure.

TABLETTES MERCURIELLES.

Mercure	16
Gomme arabique	8
Sucre	75
Vanille	1
Mucilage	1
Eau	8

On en fait des tablettes de 6 décigrammes.

Digitized by Google

MERCURE GOMMEUX DE PLENCK.

Mercure	1
Gomme arabique	8
Sirop diacodé	4

On triture le mercure avec la gomme et le sirop. On en fait usage à l'intérieur et à l'extérieur.

PILULES DE PLENCK.

Mercure	6
Miel	9
Poudre d'aloès	6
Id. de rhubarbe	3
Id. de scammonée	2
Id. de poivre noir	1

On fait les pilules de 1 décigramme.

PILULES DU DOCTEUR LAGNEAU.

Onguent mercuriel	16	grammes.
Poudre de guimauve	12	id.

On en fait 144 pilules.

ONGUENT NAPOLITAIN.

Mercure	1
Axonge	1

ONGUENT GRIS.

Mercure	1 ou 2
Axonge	3 ou 7

On prépare ces onguents en triturant le mercure avec l'axonge. Ils sont employés surtout contre la vermine.

Le mercure peut préserver les objets contre les insectes rongeurs. Les cantharides sont souvent détruites au bout de peu de temps par les mittes : un bocal plein de ces insectes, oublié dans une officine, fut retrouvé intact au bout de plusieurs années; le pharmacien très-étonné trouva dans le flacon un globule de mercure de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre.

Digitized by Google

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'OXYGÈNE.

Le mercure se combine en deux proportions avec l'oxygène: l'une, qui a pour formule Hg^2O, souvent nommée protoxyde, doit être considérée comme un oxydule ou sous-oxyde : l'autre, dont la formule est HgO, et nommée bioxyde, n'est réellement qu'un protoxyde, et nous lui appliquerons cette dénomination.

SOUS-OXYDE ou **OXYDULE DE MERCURE**, Hg^2O = 208 ou 3500.

Le sous-oxyde de mercure est pulvérulent, noir; il est peu stable; il se décompose spontanément, surtout lorsqu'il est exposé à la lumière; aussi recommande-t-on de le conserver dans des flacons opaques; il se forme alors du mercure métallique et du protoxyde rouge; cette décomposition s'opère même par la trituration, et plus facilement à + 100°. Cette facile décomposition avait fait penser que cet oxyde n'existait pas et qu'il n'était qu'un mélange ; mais, comme il produit des sels parfaitement caractérisés, cristallisables, on ne peut le mettre en doute. On obtient cet oxyde en traitant un des sels qu'il forme, par la potasse, la soude ou l'ammoniaque caustiques : le précipité produit par les alcalis fixes a une nuance verdâtre; celui que donne l'ammoniaque est d'un beau noir.

On s'en sert quelquefois en médecine pour injections ou lavements. Il est composé de :

Mercure.	96,16
Oxygène	3,84
	100,00

PROTOXYDE DE MERCURE HgO = 108 ou 1350.

Cet oxyde est souvent désigné sous le nom d'*oxyde rouge de mercure, de précipité per se*. C'est une poudre d'un rouge qui varie selon le procédé qui a servi à le préparer ; il a souvent une apparence cristalline, quelquefois même il est en paillettes; lorsqu'il a été préparé par voie humide, il est jaune, quoiqu'il ne soit pas à l'état d'hydrate : cette différence tient probablement à son état de division :

Digitized by Google

sa composition est la même. Il est plus facilement attaqué par le chlore et par les acides que lorsqu'on l'a obtenu par la voie sèche; mais sous ces deux états, il est décomposé par la chaleur rouge, qui en dégage tout l'oxygène : l'oxyde jaune est seulement réduit en moins de temps; il paraît un peu soluble dans l'eau.

On obtient cet oxyde en chauffant longtemps le mercure à la température de son ébullition; il est nécessaire de se servir d'un matras à fond plat, dont le col soit assez long et assez étroit pour que la vapeur de mercure qui se forme puisse s'y condenser et retomber au fond; l'oxyde ainsi obtenu est d'un rouge rubis et cristallin : c'est à lui que l'on donne le nom de *précipité per se*. Ce procédé est extrêmement lent : aussi préfère-t-on, pour obtenir cet oxyde, décomposer les nitrates de sous-oxyde ou de protoxyde par la chaleur; le premier donne un oxyde jaune orangé : le protoxyde y est produit par la décomposition de l'acide nitrique, qui cède une partie de son oxygène au sous-oxyde; celui qui provient du second est cristallin, d'un rouge brique, brillant. Cette décomposition s'opère en chauffant ces nitrates dans des matras placés dans des bains de sable, dont on doit régler la température de manière à ne pas atteindre le rouge naissant qui décomposerait l'oxyde. L'opération réussit plus facilement en se servant d'un creuset de platine que l'on ne recouvre pas : on dirige plus commodément l'opération. Lorsque l'oxyde a été obtenu à une température trop élevée, il paraît noir pendant qu'il est chaud; mais il devient de plus en plus rouge par le refroidissement.

Pour l'obtenir par voie humide, on décompose la dissolution de perchlorure, ou sublimé corrosif, par un alcali : on est plus certain du résultat que lorsqu'on se sert du nitrate de protoxyde, qui peut contenir du nitrate de sous-oxyde; le précipité jaune que l'on obtient doit être lavé à l'eau chaude, puis séché à l'abri de la lumière, enfin légèrement calciné.

Cet oxyde est quelquefois employé en médecine; il entre dans la composition des pommades de Lyon et du Régent, qui servent pour les inflammations des paupières. La pommade du Régent est faite avec :

Protoxyde de mercure.	7
Acétate de plomb cristallisé. . .	7
Camphre.	0,6
Beurre frais lavé à l'eau de rose .	100

Digitized by Google

La pommade de Lyon, avec :

Précipité perse.	1
Axonge.	16

La pommade ophthalmique de Saint-Yves, à Rennes :

Protoxyde de mercure. . .	1,0	grammes.
Oxyde de zinc	1,0	id.
Camphre.	0,3	id.
Cire.	5,0	id.
Beurre frais	32,0	id.

Les médecins préfèrent, pour les usages internes, l'oxyde obtenu par l'ébullition du mercure au contact de l'air. On s'en sert aussi à petite dose pour le traitement des ulcères vénériens.

On le falsifie quelquefois en y mêlant de la brique pilée, du rouge d'Angleterre, du minium. Ces fraudes sont faciles à reconnaître, en chauffant à la chaleur rouge, dans un creuset de platine une petite quantité de l'oxyde suspect : si l'oxyde est pur, il ne doit pas laisser de résidu. Lorsqu'il contient du nitrate, ce qui peut provenir d'une mauvaise préparation, on s'en assure facilement en le mêlant avec de la limaille de cuivre et le chauffant dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique : il se produit alors des vapeurs rouges. Cet oxyde est composé de :

Mercure	92,59
Oxygène.	7,41
	100,00

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MERCURE.

Les sels formés par le sous-oxyde, ou les combinaisons qui y correspondent et qui sont solubles, sont incolores quand ils sont neutres, et jaunâtres quand ils contiennent un excès de base; ils donnent un précipité noir par les alcalis caustiques. Si l'on fait bouillir la liqueur, il se forme de petits globules de mercure ; l'acide chlorhydrique et les chlorures y produisent un précipité blanc ; les iodures alcalins, un précipité verdâtre, soluble dans un excès du réactif : ce précipité est insoluble dans les acides étendus ; il pourrait être confondu avec le chlorure d'argent, mais ce dernier se dissout dans l'ammoniaque, qui décompose le sous-chlorure de mercure ; ce sous-chlorure ne se précipite pas si l'on ajoute avant de l'acé-

Digitized by Google

tade de soude. L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent un précipité noir, insoluble dans les sulfhydrates alcalins; le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

Les sels neutres de protoxyde sont incolores; les sels basiques sont jaunâtres. La potasse et la soude mises en excès donnent un précipité jaune. L'ammoniaque donne un précipité blanc, qui est un oxyde ammoniacal. L'acide chlorhydrique et les chlorures ne produisent pas de précipité; l'iodure de potassium donne un précipité d'un beau rouge, très-soluble dans un excès de réactif. L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates alcalins donnent un précipité blanc, lorsqu'on les met en petite quantité; si l'on en met un peu plus, sans décomposer complétement le sel, le précipité est orangé; si l'on en met un excès et qu'on laisse en contact un peu de temps, le précipité est noir. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc, gélatineux, qui par l'exposition à l'air se colore à la longue en bleu. Le ferricyanure produit un précipité jaune.

Les deux espèces de sels de mercure sont réduites par des lames de fer, de zinc, d'étain, de cuivre.

NITRURE DE MERCURE, $NHg^3 = 314$ ou 3925.

Ce corps est pulvérulent, brun; il ne prend pas l'éclat métallique sous le brunissoir. En faisant cette opération, il ne faut pas presser très-fort, parce qu'il pourrait se produire une violente détonation, qui a lieu aussi par le choc, et lorsqu'on le chauffe à + 100°, avec production d'une flamme bleue, rouge sur les bords. La détonation est assez forte pour percer la feuille métallique sur laquelle on le chauffe, si elle est un peu mince; il détone de même par le contact de l'acide sulfurique concentré. Si ce dernier est étendu d'eau, il le dissout à chaud en le décomposant : il se forme des sulfates d'ammoniaque et de mercure; si l'acide n'est pas en quantité sufisante, le sulfate de mercure est basique et se dépose en poudre jaune. Les acides nitrique et chlorhydrique le dissolvent en produisant des sels d'ammoniaque et de mercure. On obtient ce composé en faisant passer lentement un courant de gaz ammoniac sec sur du protoxyde de mercure préparé par voie humide et placé dans un tube de verre, jusqu'à ce que l'oxyde cesse d'en absorber; on chauffe alors le tube à + 150° dans un bain d'huile, en continuant à faire passer le gaz plus rapidement que dans la première phase de l'expérience; et l'on

Digitized by Google

continue jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau. La réaction est très-simple en effet : $3\,HgO + NH^3 = 3HO + NHg^3$. Il est composé de :

Mercure	95,57
Nitrogène	4,43
	100,00

OXYDE AMIDO-MERCURIQUE.

On nomme souvent cette combinaison *oxyde ammonio-mercurique :* dans ce cas, on le représente par la formule $4\,HgO, + NH^3, + 2\,HO$. Mais, d'après sa manière d'être, on doit plutôt la considérer comme une combinaison d'oxyde et d'amidure de mercure, que l'on représente par la formule, $3HgO, + HgNH^2, + 3HO$: c'est un hydrate qui est en poudre jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. La potasse en dissolution est sans action à froid ; mais à chaud il y a dégagement d'ammoniaque : la décomposition n'est complète que si l'on maintient longtemps l'ébullition. Il se combine avec les acides, et peut être considéré comme une base spéciale assez énergique pour absorber rapidement l'acide carbonique. Lorsqu'on place cet hydrate dans le vide sec, il perd son eau graduellement; il en perd d'abord 2 équivalents, et forme ainsi un nouvel hydrate qui ne contient plus qu'un équivalent d'eau, puis devient anhydre : il est alors en poudre brune; dans cet état, il se conserve facilement. Ce composé se combine avec les acides et avec les corps halogènes : dans ce dernier cas 1 des 3 équivalents d'oxyde est remplacé par 1 équivalent de chlorure, bromure, etc., correspondant à l'oxyde pour la composition. Ainsi la combinaison chlorurée est représentée par la formule $2\,HgO, + HgCl, + HgNH^2$, ou $Hg^3O^2Cl + HgNH^2$. On peut arriver à remplacer les 3 équivalents d'oxyde par 3 équivalents de chlorure, etc. On a ainsi la formule $3\,HgCl, + HgNH^2$, c'est-à-dire un chlorure amido-mercurique. Lorsque l'on combine l'oxyde amido-mercurique avec un oxacide, ce dernier peut se substituer à l'équivalent d'eau de l'hydrate, qui n'en contient qu'un, ou se combiner avec cet hydrate sans éliminer l'eau.

Digitized by Google

NITRATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, Hg^2O,NO^5 = 262 ou 4175.

Ce sel produit de gros cristaux incolores, qui contiennent 2 équivalents ou 6,37 pour 100 d'eau; il se dissout dans un peu d'eau sans se décomposer; mais, si l'on en met une grande quantité, le sel se décompose en sel basique insoluble, et en sel très-acide qui reste en dissolution. On le prépare en traitant le mercure à froid par un excès d'acide nitrique. Il est composé de :

Sous-oxyde de mercure.	79,39
Acide nitrique.	20,61
	100,00

NITRATE DE SOUS-OXYDE SESQUIBASIQUE, $3Hg^2O$, $2\ NO^5$ = 732 ou 11850.

Ce nitrate cristallise en gros prismes transparents d'un éclat particulier très-vif, contenant 3 équivalents ou 3,42 pour 100 d'eau. On obtient ce sel de la même manière que le précédent, mais en employant un excès de mercure au lieu d'un excès d'acide. Il se décompose, de la même manière que le nitrate neutre, quand on le traite par une grande quantité d'eau; mais il se dissout sans décomposition dans une petite quantité d'eau froide.

NITRATE DE SOUS-OXYDE BIBASIQUE, $2\ Hg^2O + NO^5$.

C'est cette combinaison que l'on obtient lorsqu'on traite les deux sels précédents par une grande quantité d'eau, surtout à chaud. On peut l'obtenir cristallisé en traitant à chaud le mercure par une petite quantité d'acide nitrique, de manière à ce qu'il y ait un grand excès de métal : par le refroidissement de la liqueur, il se forme de petits cristaux jaune-citron, contenant 1 équivalent ou 1,86 pour 100 d'eau. Le précipité obtenu en traitant les autres nitrates par beaucoup d'eau tiède est pulvérulent et jaune-pâle.

On obtient un nitrate plus basique, dont la composition n'a pas été déterminée exactement, en faisant bouillir le nitrate bibasique avec une grande quantité d'eau : le produit est verdâtre; il est probable qu'il a pour composition $3\ Hg^2O, + NO^5$.

Digitized by Google

NITRATE DE SOUS-OXYDE AMMONIACAL.

Ce composé, connu en pharmacie sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann*, quoiqu'il soit insoluble dans l'eau, est un précipité gris plus ou moins foncé, que l'on obtient en traitant la dissolution du nitrate neutre précédent par l'ammoniaque étendu de 40 fois son poids d'eau. La composition du précipité varie selon la quantité d'ammoniaque que l'on emploie, et selon la quantité d'eau dont les dissolutions sont étendues. Si l'on fractionne les précipités en n'ajoutant l'ammoniaque que par fractions, le premier précipité obtenu est presque noir, ceux qui suivent sont d'un gris de moins en moins foncé, puis enfin il est blanc : il est évident que leur composition est différente. Aussi l'on représente ce composé tantôt par la formule $(NH^3, 2Hg^2O), NO^5$, tantôt par $(NH^3, 3Hg^2O), NO^5$.

Le nitrate neutre de sous-oxyde est employé en médecine à l'état de dissolution pour le traitement des ulcères vénériens chroniques. Pour le dissoudre sans qu'il se décompose, on doit ajouter un peu d'acide nitrique, comme l'indiquent les proportions suivantes :

Nitrate cristallisé	2
Acide nitrique pur.	2
Eau distillée.	10

Il sert aussi à préparer des pilules pour lesquelles on prend :

Nitrate cristallisé.	0,5 grammes.
Extrait de réglisse.	2,0

On en fait cinquante pilules, dont chacune contient 1 centigramme de nitrate de mercure.

Le mercure soluble d'Hahnemann est employé en pilules composées de :

Mercure soluble.	1 gramme.
Extrait de réglisse.	10 id.

On en fait de même 50 pilules, qui contiennent chacune 2 centigrammes de mercure soluble.

NITRATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, HgO,NO^5 = 162 ou 2025.

Ce sel ne peut être obtenu cristallisé ni solide qu'en exposant la dissolution très-acide, évaporée en consistance sirupeuse, à un

Digitized by Google

froid de — 15°. Lorsqu'on évapore la dissolution pour la concentrer, les cristaux que l'on obtient sont formés par un nitrate bibasique. On obtient ce nitrate en dissolvant le mercure à chaud dans un excès d'acide nitrique; on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement de vapeurs nitreuses.

NITRATE BIBASIQUE, $(HgO)^2, NO^5$, = 270 ou 3,375.

Lorsqu'on évapore la dissolution du nitrate neutre, il se forme par le refroidissement des cristaux incolores, prismatiques, très-minces, contenant 2 équivalents ou 6,2 pour 100 d'eau. Lorsqu'on dissout ces deux sels dans une grande quantité d'eau, on les décompose : il se forme un dépôt pulvérulent, blanc, pesant, qui, lavé à l'eau tiède, devient d'un beau jaune. Ce précipité contient 1 équivalent ou 6,13 pour 100 d'eau : c'est un nitrate tribasique dont la formule est $(HgO)^3, NO^5$. En le traitant par l'eau bouillante, la couleur devient de plus en plus rouge, et la quantité d'acide en combinaison diminue en même temps : il est probable que l'on arriverait ainsi à obtenir l'oxyde pur.

NITRATE BASIQUE AMMONIACAL.

En traitant la dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure par une dissolution très-étendue d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc $(HgO)^3, NH^3), NO^5$, anhydre, qui, traité par l'eau bouillante, devient $(HgO)^4HgNO^2), NO^5$: c'est un nitrate amido-mercurique. Si l'on traite le nitrate de mercure par l'ammoniaque concentré. Le précipité qui est du même genre a pour formule, $(HgO)^5,HgNH^2), NO^5$. On obtient en modifiant le mode d'action un certain nombre d'autres combinaisons analogues, qui ont peu d'importance par elles-mêmes et n'offrent, comme celle-ci, qu'un intérêt théorique.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE.

Le mercure et le chlore forment des combinaisons qui correspondent aux oxydes; mais elles offrent beaucoup plus de stabilité.

Digitized by Google

SOUS-CHLORURE DE MERCURE, Hg^2Cl = 235,5 ou 2943,1.

Ce sel est souvent nommé *protochlorure, calomel, mercure doux.* Il est blanc, volatil : c'est un des sels les plus insolubles dans l'eau, selon M. Pfaff, 1 partie d'acide chlorhydrique étendue de 250,000 parties d'eau donne un trouble très-visible par l'addition d'une petite quantité de nitrate de sous-oxyde. On peut l'obtenir cristallisé par sublimation; il donne des prismes à base carrée, terminés par un pointement à 4 faces, quelquefois assez volumineux et transparents; sa densité est 6,5. Exposé à la lumière solaire, il noircit promptement; il s'altère de même à la lumière diffuse, mais lentement : il se dégage du chlore, et du mercure mis en liberté donne une teinte grise au chlorure. On doit le conserver dans des vases opaques. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il se produit du nitrate de protoxyde et du protochlorure qui se dissout, $Hg^2,Cl + 2\,NO^5 = HgCl + HgO,NO^5 + NO^4$. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme aussi en protochlorure : l'acide cyanhydrique le transforme en mercure métallique, et un mélange de protochlorure et de protocyanure solubles, les chlorures alcalins produisent le même effet. Le protochlorure de mercure, étant un chloracide assez énergique, se forme sous l'influence des chlorures alcalins avec lesquels il se combine; et la moitié du mercure se dépose à l'état métallique : $Hg^2Cl + \left.\begin{matrix}K\\Na\\NH^4\end{matrix}\right\}Cl = Hg + Hg + Cl\left.\begin{matrix}K\\Na\\NH^4\end{matrix}\right\}Cl$. Cette transformation est très-importante; car le sous chlorure est souvent administré comme remède interne; il est inoffensif; mais, si l'estomac contient des chlorures, la transformation s'opère, et a la place d'un corps salutaire il s'en produit un qui est extrêmement vénéneux. Il est donc nécessaire de n'administrer un pareil remède qu'en l'absence de tout chlorure alcalin; des cas d'empoisonnements semblables se sont malheureusement présentés, et presque toujours ils sont mortels : on voit par cette raison qu'il est de la plus grande importance de s'assurer si le sous-chlorure est bien pur de protochlorure, ce qu'il est facile de vérifier en le traitant par l'alcool, qui dissout le protochlorure, s'il y en a. Dans ce cas la potasse y produit un précipité jaune; l'acide sulfhydrique, un précipité noir. On peut aussi le traiter par l'éther, et placer la liqueur claire sur une lame de cuivre bien décapée, en frottant légèrement la place où

Digitized by Google

l'éther s'est évaporé; la lame paraît blanche s'il y a du protochlorure.

On prépare le sous-chlorure de plusieurs manières : ordinairement on fait un mélange de 1 équivalent de sulfate de protoxyde et 1 de mercure métallique; on y ajoute 1 équivalent de chlorure de sodium : on broie pour que le mélange soit bien intime, et l'on chauffe pour sublimer le sous-chlorure, $HgO,SO^3 + Hg + NaCl = NaO, SO^3 + Hg^2Cl$. On peut l'obtenir en masse formant, à la partie supérieure du matras dans lequel on fait l'opération, une croûte plus ou moins épaisse, tapissée intérieurement de cristaux prismatiques, transparents, d'un éclat particulier comme les cristaux de nitrate; ce qui est dû principalement à leur grand pouvoir refringent. Dans les pharmacies, au lieu de le faire condenser immédiatement à la partie supérieure d'un matras à long col, on se sert d'un matras dont le col est large et très-court : le matras est plongé dans un bain de sable jusqu'à la naissance du col, de sorte que les vapeurs ne peuvent pas s'y condenser; on les fait parvenir dans un récipient de grande dimension pour que les vapeurs puissent se condenser dans l'atmosphère du récipient, et non sur ses parois, de la même manière que l'on prépare plus en grand la fleur de soufre : ce récipient est souvent une fontaine de grès. A la pharmacie centrale, M. Soubeiran opère la sublimation dans un large cylindre de porcelaine C (*fig.* 282), ouvert par les deux extrémités, et dans lequel il fait passer, au moyen d'un soufflet, par le tuyau E, un courant d'air qui entraîne les vapeurs condensées en poussière impalpable dans une fontaine de grès A dont le couvercle est maintenu au moyen de bandes de papier collé autour. Le manchon de porcelaine, qui a 1 décimètre de diamètre, est luté à sa jointure avec la fontaine; à la partie supérieure on adapte un tube B, par lequel l'air se dégage dans un vase D contenant de l'eau dans laquelle plonge le tube; par ce moyen, les poussières entraînées se déposent.

Fig. 282.

Digitized by Google

On le prépare aussi en chauffant un mélange de 4 parties de protochlorure avec 3 de mercure : on opère de la même manière que pour le procédé précédent.

Dans ces préparations, on n'est jamais certain de n'avoir sublimé que du sous-chlorure : on doit toujours le faire bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, pour être certain d'enlever entièrement le protochlorure; il faut de plus que le sel soit en poudre extrêmement fine.

On peut enfin l'obtenir par double décomposition, en versant du nitrate de sous-oxyde dans une dissolution étendue et froide de chlorure de sodium : le sous-chlorure se précipite en poudre blanche; il est nécessaire de prendre presque exactement 1 équivalent de nitrate de sous-oxyde et 1 de chlorure de sodium, pour éviter la décomposition du sous-chlorure : en ajoutant de l'acétate de soude au nitrate de mercure, le sous-chlorure ne se précipite pas.

Le sous-chlorure ou calomel est fréquemment employé en médecine, surtout en Angleterre : c'est un vermifuge énergique; on en fait des tablettes, des pilules, etc.; on en introduit dans des biscuits, dans du chocolat.

TABLETTES.

Calomel.	1
Sucre.	11
Mucilage de gomme adragante.	

Ces tablettes doivent peser 6 décigrammes; elles sont employées comme vermifuge pour les enfants.

PILULES D'HOFFMANN.

Calomel.	1 gramme.
Mie de pain.	1 id.
Eau, quantité suffisante.	

On en fait 36 pilules.

CHOCOLAT PURGATIF.

Calomel.	2
Poudre de jalap.	3
Chocolat.	31

On en fait des pastilles de 4 grammes.

Digitized by Google

POMMADE CONTRE L'ECZÉMA.

Calomel.	de 2 à 4 grammes.
Axonge.	30 grammes.
Camphre.	25 centigrammes.

LIQUEUR POUR INJECTIONS.

Calomel.	4	grammes.
Gomme arabique.	8	id.
Eau.	125	id.

POUDRE MERCURIELLE ARSÉNICALE DE DUPUYTREN.

Calomel.	199
Acide arsenieux.	1

Dupuytren recommandait cette poudre pour le traitement des dartres rongeuses.

Le sous-chlorure de mercure est quelquefois falsifié par des mélanges avec du carbonate ou du sulfate de plomb, du carbonate ou du sulfate de chaux, des os calcinés à blanc, du sulfate de baryte. Il suffit de chauffer le calomel suspect dans un tube fermé par un bout : le calomel seul se sublime. En examinant le résidu, il est facile de reconnaître ces diverses substances par leurs caractères distinctifs. Ainsi les carbonates se dissoudront avec effervescence dans l'acide nitrique étendu d'eau, etc.; si l'on y avait mêlé des matières organiques, comme de l'amidon, le résidu noircirait.

Le sous-chlorure de mercure est composé de :

Mercure.	84,93
Chlore.	15,07
	100,00

Cette composition en volumes est 2 volumes de vapeur de mercure et 1 d'oxygène, c'est-à-dire qu'il est constitué comme l'eau.

Le sous-chlorure de mercure, traité par l'ammoniaque liquide, produit une poudre noire que l'on a longtemps confondue avec le sous-oxyde, mais qui est un amide de sous-chlorure, dont la formule est $Hg^2 Cl + HgNH^2$, selon les uns, et $Hg^2Cl + Hg^2NH^2$, selon d'autres. Cette réaction de l'ammoniaque sur le sous-chlorure de mercure permet de le distinguer immédiatement du chlorure d'argent.

Ce sel absorbe une grande quantité de gaz ammoniac sec, et se

Digitized by Google

transforme en un corps noir, peu stable; car, lorsqu'on l'expose à l'air, l'ammoniaque se dégage et le sous-chlorure de mercure redevient blanc. La composition de ce corps est représentée par la formule Hg^2Cl,NH^3.

SOUS-CHLOROSULFURE DE MERCURE, Hg^2Cl, SCl.

Le sous-chlorure de mercure se combine avec le chlorure de soufre. Le produit est en petits cristaux blancs, ou d'un blanc jaunâtre. L'eau le décompose instantanément en séparant le soufre qui se dépose, et en produisant du protochlorure qui reste en dissolution. On obtient directement ce corps en chauffant dans une cornue un mélange pâteux de sous-chlorure de mercure et de chlorure de soufre : l'excès de ce dernier se volatilise, puis la matière fond, et enfin se sublime en cristaux rougeâtres, qui deviennent blanc-jaunâtre. On l'obtient aussi en chauffant un mélange de 94 parties de protochlorure de mercure avec 6 parties de fleur de soufre; la réaction s'opère facilement : $2\,(HgCl) + S = Hg^2Cl + SCl$. Dans ce cas, les cristaux sont blancs, probablement parce qu'il n'y a pas d'excès de chlorure de soufre.

COMBINAISON DE SOUS-CHLORURE DE MERCURE ET DE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN, Hg^2Cl, SnCl.

Ce sel double est volatil, et produit par sa condensation un enduit ou croûte en cristaux dendritiques blancs, qui se décomposent en partie, chaque fois que l'on veut les sublimer de nouveau : ce composé est détruit lorsqu'on le traite par l'eau; le protochlorure d'étain se transforme en bichlorure qui reste en dissolution, et le mercure se dépose à l'état métallique, Hg^2Cl, SnCl + Aq = $SnCl^2$. Aq + 2 Hg. On obtient ce composé en traitant un amalgame composé de 3 parties d'étain, et 1 de mercure réduit en poudre, par 6 fois son poids de sous-chlorure de mercure ; on chauffe dans une cornue, que l'on ne remplit qu'au quart, et l'on chauffe à + 250° : pendant la réaction, la masse se boursoufle; quand elle est achevée, on brise la cornue; on fait écouler le mercure qui a été mis en liberté, car le mélange est fait de telle sorte qu'il y a 2 équivalents de sous-chlorure de mercure pour 1 d'étain; le mercure de l'amalgame et celui d'un des deux équivalents de sous-chlo-

Digitized by Google

rure sont donc également libres. $2\,Hg^2\,Cl + Sn = Hg^2\,Cl, Sn\,Cl + 2\,Hg$. Lorsque l'on a fait écouler entièrement le mercure, on chauffe le résidu dans une petite cornue de verre, à + 300° qui est suffisante pour sublimer le sel double.

PROTOCHLORURE DE MERCURE, Hg Cl = 135,5 ou 1693, 2.

Ce composé se rencontre à l'état naturel en petites masses ou formant des enduits, dans la plupart des mines de mercure, mais en très-faible quantité. Dans la plupart des traités de chimie, on le nomme *bichlorure;* dans les pharmacies et dans le commerce, on lui donne le nom de *sublimé corrosif*. Il est solide, incolore, facile à pulvériser; sa densité est 6,5; il noircit quand il est exposé aux rayons solaires; lorsqu'on le chauffe, il fond avant de se volatiliser; sa fusion a lieu à + 265°, et il bout à + 295°. Il est soluble dans l'eau: sa solubilité est beaucoup plus grande à chaud qu'à froid, et augmente dans un rapport beaucoup plus considérable que la température, comme on peut le voir par sa courbe dans le tableau de Gay-Lussac, à la fin du second volume. M. Poggiale, à qui l'on doit la détermination de la solubilité d'un grand nombre de sels aux diverses températures, a trouvé les nombres suivants pour le sublimé corrosif :

100 parties d'eau en dissolvent. . .	5,73 à	0°
	6,57 à +	10°
	7,39 à +	20°
	8,43 à +	30°
	9,62 à +	40°
	11,34 à +	50°
	13,86 à +	60°
	17,29 à +	70°
	24,30 à +	80°
	37,50 à +	90°
	53,96 à +	100°

Ainsi, pour une différence de 10° de 0° à + 10°, l'eau n'en prend que 0, 84 de plus; pour la même différence de + 50° à + 60°, l'augmentation est de 2, 52, et de + 90° à + 100° elle est de 16,91. On peut donc facilement l'obtenir cristallisé, d'une dissolution chaude, par le refroidissement. La dissolution saturée à l'ébullition cristallise

Digitized by Google

si rapidement qu'il en résulte une masse confuse : lorsqu'elle n'est saturée qu'à + 70° ou 80°, on obtient des cristaux plus nets, mais qui ne sont cependant que des prismes aciculaires très-longs : on l'obtient aussi cristallisé par sa sublimation : ces cristaux sont des octaèdres rectangulaires, qui dérivent du prisme droit. Ce sel est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ; 100 parties d'alcool d'une densité de 0,833 en dissolvent 42,8 à la température ordinaire et 85,7 à l'ébullition ; il est aussi soluble dans l'éther, qui en prend le tiers de son poids. Lorsqu'on fait bouillir les dissolutions aqueuse, alcoolique ou éthérée, les vapeurs de ces liquides entraînent toujours une petite quantité de sublimé corrosif, qui répand une odeur sensible. L'acide nitrique le dissout mieux que l'eau, et sans le décomposer ; l'acide chlorhydrique de même, l'acide sulfurique, même concentré ne le décompose pas ; les corps organiques, comme le sucre, le réduisent à l'état de sous-chlorure ; cette décomposition s'opère plus rapidement à la lumière ; l'albumine le précipite de ses dissolutions, à l'état de combinaison insoluble : aussi cette substance est-elle le remède le plus certain pour combattre cet empoisonnement. L'on doit conserver ces dissolutions, alcooliques, et éthérées dans des vases opaques : ce chlorure mis en contact avec les métaux électropositifs, leur cède facilement une partie de son chlore ; ainsi le perchlorure d'étain anhydre s'obtient ordinairement au moyen de l'action du protochlorure de mercure sur l'étain divisé ; c'est pourquoi, dans les laboratoires, il est fréquemment employé comme un agent de chloruration.

Le procédé de fabrication consiste à chauffer un mélange intime de sulfate de protoxyde et de chlorure de sodium dans un matras à long col placé dans un bain de sable sous une cheminée qui tire bien, pour être à l'abri des vapeurs qui pourraient se répandre et présenteraient un grand danger ; car c'est un des poisons minéraux les plus actifs. $HgO, SO^3 + Na\,Cl = Hg\,Cl + NaO, SO^3$. Le matras est plongé dans le sable jusqu'à la naissance du col : on chauffe modérément au commencement, et l'on élève graduellement la chaleur ; lorsque la sublimation est achevée, on chauffe assez pour que la température s'élève au point de commencer à fondre les parties qui sont en contact avec les parois des matras, pour donner plus de cohésion au pain hémisphérique qui y est condensé. M. Sefström l'obtient en traitant le nitrate de sous-oxyde de mercure en dissolution bouillante, et concentrée par l'acide chlorhydrique fumant que l'on ajoute jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, qui

Digitized by Google

est dû à la formation du sous-chlorure; puis on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique, égale à celle qui a été nécessaire pour compléter la précipitation; cet acide chlorhydrique, et l'acide nitrique devenu libre, réagissent l'un sur l'autre par l'ébullition, en produisant du chlore, qui se combine avec le sous-chlorure, et le transforme ainsi en protochlorure qui se dissout à mesure qu'il se forme, puis se dépose par un refroidissement lent en cristaux volumineux.

On se sert du protochlorure en dissolution dans l'alcool, pour détruire les punaises, et pour préserver les pièces d'histoire naturelle des insectes qui les détruisent. Les pièces anatomiques plongées pendant quelque temps dans les dissolutions bouillantes de ce réactif, brunissent un peu, mais deviennent inattaquables par les insectes et imputrescibles. On en fait usage en médecine, presque exclusivement pour le traitement des maladies syphilitiques.

Liqueur de van Swieten.

Sublimé corrosif.	1 gramme.
Eau distillée.	904 grammes.
Alcool.	96 id.

M. Mialh conseille de ne mettre que 900 grammes d'eau, dans laquelle on doit dissoudre 2 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, et autant de chlorure de sodium, afin d'éviter les douleurs épigastriques que cause ce médicament.

Pour injections.

On dissout 15 centigrammes de sublimé corrosif.
dans 100 grammes d'eau distillée.
On en fait un collyre composé de :

Sublimé corrosif.	3 centigrammes.
Eau distillée.	100 grammes.

On prépare un gargarisme en dissolvant :

2 décigrammes de sublimé corrosif,
dans 125 grammes d'eau distilée.

Pilules de Dupuytren.

Sublimé corrosif.	2 décigrammes.
Extrait d'opium.	4 id.
Extrait de gaïac.	8

Digitized by Google

On en fait 16 pilules qu'il ne faut pas préparer d'avance, parce que les extraits organiques transformeraient le sublimé en calomel.

Le chlorure de mercure se combine facilement avec la plupart des chlorures métalliques, surtout avec les chlorures alcalins, par rapport auxquels il joue le rôle d'acide, et forme ainsi avec quelques-uns des combinaisons à porportions définies dans lesquelles pour 1 équivalent de chlorure alcalin, il peut y avoir 1, 2 ou 4 équivalents de protochlorure de mercure, ils sont tous cristallisables et contiennent autant d'équivalents d'eau que d'équivalents de chlorure de mercure.

Le protochlorure de mercure se combine aussi avec le protoxyde en diverses proportions. Ces combinaisons peuvent contenir, pour 1 équivalent du chlorure, 2, 3 ou 4 équivalents d'oxyde; on les obtient en versant dans la dissolution de protochlorure des qualités proportionnelles de potasse ou de soude. La couleur des oxychlorures que l'on obtient ainsi dépend de la proportion d'oxyde : ils sont gris, rouges ou violets. Si l'on mettait un excès de l'alcali, le précipité ne serait composé que d'oxyde.

L'ammoniaque agit différemment : elle produit toujours des précipités très-blancs, qui sont connus depuis longtemps, ils sont employés en médecine sous le nom de *précipité blanc*, mais dont on ne connaissait pas la nature. L'examen que l'on en a fait a montré que c'était des amidochlorures dans lesquels pour 1 équivalent d'amidure de mercure $HgNH^2$ il pouvait y avoir diverses proportions de protoclorure, et qu'en formule générale on peut représenter par $nHgCl + HgNH^2$. On les obtient en versant de l'ammoniaque liquide dans la dissolution du chlorure. Tous se décomposent par la chaleur en dégageant de l'ammoniaque, et produisant en même temps un chlorure ammoniacal de la formule $2Hg^2Cl + NH^3$, qui se sublime ; le résidu rouge qui est dans le fond de la cornue est représenté par la formule $2HgCl + NHg^3$, c'est-à-dire une combinaison de 2 équivalents de protochlorure et de 1 de nitrure, qui est détruite par une température de + 350°.

Ces chloroamidures ou amidochlorures de mercure se décomposent d'une autre manière : lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, le précipité blanc devient jaune ; on lui donne pour formule $2(HgCl,HO) + HgNH^2$.

Le protochlorure de mercure est composé de :

Mercure.	73,8
Chlore.	26,2
	100,0

Digitized by Google

PERCHLORATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $Hg^2O, ClO^7 = 299$, ou 3643,2.

On obtient ce sel directement ; il cristallise en prismes aciculaires groupés en houppes, incolores, inaltérables à l'air.

PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, $HgO,ClO^7 = 199,5$ ou 2393,2.

Ce sel est extrêmement soluble : il cristallise cependant en prismes incolores ; il est déliquescent ; soluble dans l'alcool, qui le décompose en produisant un précipité blanc au moment où il se forme, mais il ne tarde pas à rougir : on l'obtient directement.

CHLORATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $Hg^2O,ClO^5 = 283,5$ ou 3443,2

Ce chlorate cristallise, par la concentration dans le vide, en longs prismes transparents qui ont un vif éclat, qu'ils perdent ainsi que leur transparence, quand ils restent exposés à l'air ; ils sont cependant anhydres. Il est probable qu'il s'opère alors un changement isomérique ; car les cristaux transparents se dissolvent sans décomposition dans l'alcool, tandis que les cristaux, devenus opaques, laissent un résidu qui noircit par l'ébullition : il se produit une autre modification lorsqu'on évapore la dissolution aqueuse à siccité au bain-marie ; la masse traitée par l'eau laisse une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, qui a la même composition que les cristaux : la liqueur contient cependant en dissolution, une certaine proportion de matière qui est composée de sous-chlorure, de chlorate, de sous-oxyde et d'une autre combinaison qui n'a pas été examinée. La chaleur décompose ce sel comme tous les chlorates ; si elle ne dépasse pas + 250°, il y a dégagement de chlore et d'oxygène, il reste un chlorate bibasique, blanc, insoluble ; si l'on chauffe jusqu'à + 300°, le sel se décompose en protochlorure qui se sublime et en protoxyde : il se dégage 5 équivalents d'oxygène ; $Hg^2O,ClO^5 = HgO + HgCl + 5O$. Lorsqu'on le chauffe brusquement à une température voisine du rouge, il se décompose avec une

Digitized by Google

faible détonation; les acides le décomposent en dégageant de l'oxygène et du chlore. On le prépare directement en traitant le sous-oxyde par l'acide chlorique.

CHLORATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, 1835, ou 2193,2.

Le chlorate de protoxyde est extrêmement soluble; 100 parties d'eau, à la température ordinaire, en dissolvent 25; il cristallise cependant en prismes aciculaires. Les acides le décomposent comme le chlorate de sous-oxyde. On l'obtient directement en traitant le protoxyde par l'acide chlorique que l'on ajoute successivement jusqu'à ce que tout l'oxyde soit dissous. Si l'on met un grand excès de protoxyde, on obtient un chlorate bibasique $(HgO)^2, ClO^5$, très-soluble aussi et cristallisable en octaèdres qui contiennent 1 équivalent ou 2,28 pour 100 d'eau.

SOUS-BROMURE DE MERCURE, Hg^2Br = 278,3 ou 3478,3.

Le sous-bromure de mercure est une poudre blanche, insoluble, volatile au rouge naissant, qui éprouve les mêmes transformations que le sous-chlorure par l'ammoniaque liquide et par le gaz ammoniac sec; on l'obtient en traitant le nitrate de sous-oxyde par le bromure de potassium.

BROMURE DE MERCURE, HgBr = 178,3 ou 2228,3.

Ce sel ressemble beaucoup au chlorure correspondant; il est fusible, volatil, soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est facilement décomposé par la lumière solaire, quand il est en dissolution. Il n'est pas précipité par le chromate de potasse; ce qui permet de le distinguer facilement du chlorure. Ce caractère peut servir à faire l'analyse quantitative d'un mélange de ces deux sels. Lorsqu'on traite la dissolution aqueuse de 4 équivalents de ce chlorure par 3 de potasse ou de soude caustiques ou carbonatées, on obtient un précipité blanc qui est un oxybromure dont la forme est HgBr,

Digitized by Google

3HgO. On prépare le bromure en traitant le mercure métallique ou le sous-bromure par un mélange de brome et d'eau. L'ammoniaque agit sur le bromure de la même manière que sur le chlorure.

BROMATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, HgO,BrO^5.

Ce sel est soluble, cristallisable en paillettes brillantes, lorsqu'il y a un excès d'acide : lorsqu'il n'y en a pas un excès, il se dépose en poudre blanche : la chaleur le décompose avec une faible détonation; on l'obtient directement. Si l'on met un excès de sous-oxyde, on obtient un bromate bibasique qui se dépose en poudre cristalline jaune.

BROMATE DE PROTOXYDE DE MERCURE ,HgO,BrO^5.

Ce bromate est un peu soluble à froid : on peut l'obtenir par double décomposition; 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 1,6; par le refroidissement, le sel se dépose presque entièrement en petits cristaux prismatiques contenant 2 équivalents ou 7,33 pour 100 d'eau : il se décompose par la chaleur avec détonation ; on peut l'obtenir directement en traitant le protoxyde par l'acide bromique; mais il est plus commode de le préparer au moyen du nitrate de protoxyde de mercure et du bromate de soude ou de potasse.

SOUS-IODURE DE MERCURE, Hg^2I = 325,3 ou 4078,2.

Le sous-iodure de mercure est une poudre jaune-verdâtre, insoluble dans l'eau, très-facilement altérable par l'action de la lumière qui le fait passer au vert foncé brunâtre : c'est alors un mélange d'iodure et de mercure métallique : la chaleur le décompose comme la lumière ou le volatilise selon qu'elle est faible ou brusque. On peut l'obtenir par double décomposition, en versant une dissolution d'iodure de potassium dans du nitrate de sous-oxyde ; mais on préfère le préparer en triturant le mercure avec de l'iode et un peu d'alcool : ce composé, qui est employé en médecine, doit être

Digitized by Google

préparé de la manière suivante, selon le Codex. On prend 100 parties de mercure avec 62 d'iode et une quantité d'alcool suffisante pour en faire une pâte molle que l'on triture, dans un mortier de porcelaine, jusqu'à ce que le mercure ait entièrement disparu, puis on porphyrise et traite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant pour dissoudre l'iodure qui se forme toujours, au moins en petite quantité, et qui est un poison aussi énergique que le sublimé corrosif. On renouvelle l'alcool jusqu'à ce qu'il ne soit plus troublé par l'acide sulfurique, et l'on sèche à l'étuve : il est alors jaune-verdâtre ; on doit le conserver dans des flacons opaques. Il est composé de :

Mercure.	61,51
Iode.	38,49
	100,00

On se sert de ce composé pour le traitement des affections scrofuleuses, comme remède extérieur ou intérieur.

PILULES DE LUGOL.

Sous-iodure de mercure. . . .	3 décigrammes.
Poudre d'amidon.	1 gramme.
Sirop de gomme, quantité suffisante.	

On en fait 36 pilules, qui contiennent chacune 83 miligrammes de sous-iodure.

POMMADE DE BRETT.

Sous-iodure de mercure. . . .	de 1 à 5 grammes.
Axonge.	30 id.

IODURE DE MERCURE, Hgl = 125,5 ou 2828,2.

L'iodure de mercure a été trouvé en petite quantité dans des minerais de mercure du Mexique : il forme des enduits d'un rouge vif; quelquefois il est terreux : il est presque insoluble dans l'eau froide, dont il faut au moins 150 parties pour 1 de ce sel pour le dissoudre : il est dimorphe; cristallisé par voie humide, il est en octaèdres à base carrée, dont les sommets sont tronqués si profondément que les cristaux sont souvent tabulaires ; il est fusible en un liquide jaune, puis se volati-

Digitized by Google

lise ; sa vapeur a la densité la plus grande qui soit connue : elle est 15,68. Les cristaux que l'on obtient par sublimation sont des prismes droits, mais à base rhomboïdale ; les cristaux du système octaédrique sont d'une beau rouge, les prismes sont jaunes; il y a donc probablement aussi isomérie ; les cristaux jaunes deviennent rouges lorsqu'on les raye et qu'on les triture ; l'ébranlement causé par le choc fait passer les cristaux prismatiques à la forme octaédrique. On a vu que, dans quelques cas, ces changements de forme d'un système à un autre incompatible s'opéraient spontanément : c'est ainsi que le soufre prismatique passe à l'état de soufre octaédrique. Cet effet se produit de même sur les cristaux jaunes, mais plus difficilement. Par la fusion, il devient également jaune, et redevient rouge par le refroidissement, parce qu'à une certaine température il se transforme spontanément en iodure octaédrique.

L'iodure de mercure se dissout dans les acides, dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid, sans se décomposer, et il cristallise par le refroidissement. La dissolution dans l'acide iodhydrique évaporée dans le vide donne des cristaux qui sont de l'iodhydrate d'iodure de mercure ; il se dissout aussi dans les iodures alcalins : toutes ces dissolutions sont incolores ; la dissolution alcoolique étendue d'eau laisse déposer l'iodure en poudre jaune qui se transforme après quelques temps en cristaux, si l'on ne met que peu d'eau et que l'alcool en soit saturé.

On peut préparer directement cet iodure en traitant le mercure par une quantité convenable d'iode humecté seulement d'alcool, parce que, si l'on en mettait une trop grande quantité, la matière s'échaufferait, et une partie de l'iode serait volatilisée. Ce corps étant très-peu soluble à froid, on préfère l'obtenir par double décomposition au moyen du protochlorure de mercure et de l'iodure de potassium. Il est composé de :

Mercure.	44,44
Iode.	55,56
	100,00

On s'en sert en médecine en pilules, en pommade ou en sirop.

PILULES DE MAGENDIE.

Iodure de mercure.	5 centigrammes.
Extrait de genièvre.	6 décigrammes.
Poudre de réglisse.	

On en fait 8 pilules.

Digitized by Google

POMMADE DE MAGENDIE.

Iodure de mercure.	1
Axonge.	40

SIROP DU DOCTEUR GIBERT.

Iodure de mercure.	1
Iodure de potassium.	50
Eau distillée.	40
Sirop simple.	1900

Pour préparer ce sirop, on dissout les iodures en les triturant avec l'eau distillée; puis on y ajoute le sirop : la dose est d'une cuillerée de 20 grammes, qui contiennent 5 décigrammes d'iodure double.

Pilules du docteur Gibert.

Iodure de mercure.	1 décigramme.
Iodure de potassium.	5 grammes.
Gomme arabique.	5 décigrammes.
Miel.	quantité suffisante.

On fait 20 pilules avec ce mélange : 2 de ces pilules correspondent à 20 grammes du sirop du même docteur.

Ces médicaments sont employés principalement pour le traitement des maladies scrofuleuses.

BIIODURE DE MERCURE, HgI^2.

Ce composé est noir; il est insoluble dans l'eau; mais il se dissout à chaud : quand elle contient du chlorure de sodium, le biiodure cristallise par le refroidissement en aiguilles noires. Ce sel perd, par son exposition à l'air, la moitié de l'iode qu'il contient ; on l'obtient en traitant le protochlorure de mercure par une dissolution de biiodure de potassium.

OXYIODURE DE MERCURE, HgO,HgI.

Ce composé s'obtient en traitant l'iodure de mercure par la potasse caustique; il faut avoir soin de ne mettre que la quantité de potasse

Digitized by Google

nécessaire pour obtenir le produit; car sans cela on n'aurait que de l'oxyde, tandis qu'il n'y a pas d'inconvénients à laisser de l'iodure non décomposé, parce qu'il se dissout dans l'iodure de potassium produit par la réaction, et il se sépare ainsi de l'oxyiodure qui y est insoluble : lorsqu'on le traite par un acide, l'oxyde se dissout; il reste l'iodure.

L'iodure de mercure se combine avec les iodures alcalins en trois proportions. Quand les dissolutions sont concentrées, le produit est composé pour 1 équivalent d'iodure alcalin, 3 d'iodure de mercure qui cristallise, et alors l'eau mère contient une autre combinaison qui ne contient pour 1 d'iodure de potassium 2 d'iodure de mercure, dont les cristaux contiennent 3 équivalents d'eau : l'eau mère de ces cristaux donne un nouveau composé contenant des équivalents égaux des deux iodures. La première combinaison est rouge, la seconde jaune, la troisième est également jaune, et en général incristallisable : ainsi on a les trois séries de combinaisons suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} KI \\ NaI \\ NH^4I \end{array}\right\} + 3\ HgI, \text{ ou } 2\ HgI \text{ ou } HgI.$$

L'iodure de mercure absorbe le gaz ammoniac sec. Le composé qui en résulte est une poudre blanche dont la formule est HgI, NH^3; il est très-peu stable : il perd l'ammoniaque par le contact renouvelé de l'air; il ne reste que l'iodure de mercure : si, au lieu d'employer le gaz ammoniac sec, on se sert de l'ammoniaque liquide à froid, la poudre blanche qui se forme est représentée par la formule $2\ HgI + NH^3$; si l'on opère à l'ébullition, le produit se dissout, et par le refroidissement il cristallise en aiguilles. Enfin, si l'on met un grand excès d'ammoniaque, et que l'on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, et que l'on décante immédiatement la dissolution bouillante, le dépôt brun, plus ou moins rouge, qui reste a pour formule $2\ HgO + HgI + HgNH^2$: la liqueur décantée laisse déposer les cristaux du sel précédent.

IODATES DE MERCURE.

L'iodate de sous-oxyde est blanc, insoluble dans l'eau, et s'obtient par double décomposition. L'iodate de protoxyde est soluble : on ne l'a pas obtenu cristallisé régulièrement, mais seulement en poudre blanche, cristalline, en faisant digérer le protoxyde de mercure avec de l'acide iodique.

Digitized by Google

SOUS-SULFURE DE MERCURE, Hg^2S = 216 ou 2700.

Ce sulfure correspond au sous-oxyde ; il est aussi peu stable ; une douce chaleur le décompose en mercure et protosulfure : cette transformation se manifeste surtout quand on opère dans une petite cornue de verre ; le mercure se volatilise d'abord, puis le protosulfure : ce résultat se produit même spontanément sous l'eau.

Le sous-sulfure est une poudre noire que l'on obtient, soit en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel de sous-oxyde, soit en versant lentement la dissolution du sel de sous-oxyde dans une autre de sulfure de potassium ou de sodium. Il est composé de :

Mercure.	92,59
Soufre.	7,41
	100,00

PROTOSULFURE DE MERCURE, HgS = 116 ou 1450.

Le protosulfure de mercure est aussi connu sous les noms de *cinabre* et de *vermillon* : ce dernier nom est donné seulement à celui qui, préparé par voie humide, présente une magnifique couleur rouge ; celui de cinabre est donné seulement à celui qui a été sublimé, et qui est d'une couleur d'un rouge plus ou moins brunâtre ou violacé. Ce sulfure se trouve dans la nature, ordinairement en masses compactes, ou terreuses, enfin cristallisé, quelquefois en prismes hexagonaux ; les cristaux, difficiles à déterminer, dérivent d'un rhomboèdre. Il est rouge foncé, quelquefois brunâtre et d'un éclat métalloïde ; quand il est terreux, il est souvent d'un rouge écarlate. Une variété bitumineuse est presque noire : cependant sa poussière est d'un brun rougeâtre. Les cristaux sont translucides, assez éclatants ; sa densité est 8,1 ; c'est la seule combinaison naturelle qui puisse servir pour l'extraction du mercure ; toutes les autres sont seulement accidentelles. On ne le rencontre que dans un petit nombre de gisements ; mais il y est ordinairement en grande quantité, et toujours dans les terrains secondaires anciens, principalement dans les terrains houillers et le calcaire alpin. Les mines les plus abondantes sont celles d'Idria, d'Almaden en Europe ; il est aussi abondant au Mexique, en Californie, en Chine et au Japon.

Digitized by Google

Le protosulfure de mercure est noir ou violacé ou d'un rouge magnifique : il est insoluble dans l'eau ; lorsqu'on le chauffe en vase clos, il se volatilise, sans fondre, un peu avant la chaleur rouge, en produisant des vapeurs jaune-brunâtre dont la densité est 5,4 ; chauffé au contact de l'air, le soufre brûle, et le mercure, devenu libre, se volatilise. Le chlore agit vivement sur le protosulfure de mercure ; il se combine avec le métal et avec le soufre, avec production de lumière. Les acides sont en général sans action sur ce corps. L'acide nitrique concentré le dissout, et l'eau régale le décompose par le chlore qu'elle produit. Les dissolutions alcalines ne l'altèrent pas ; mais, si on le chauffe avec les alcalis fixes ou les oxydes alcalino-terreux sans l'intervention de l'eau, le mercure mis en liberté distille. Chauffé avec du fer, ce métal se combine avec le soufre.

Le sulfure de mercure s'obtient par voie humide et par voie sèche. Lorsqu'on traite la dissolution d'un sel de protoxyde de mercure par un courant de gaz sulfhydrique, il se forme d'abord un précipité blanc ; si l'on arrête alors l'opération, on trouve que ce dépôt est formé par une combinaison insoluble de 1 équivalent de sel de mercure avec 2 de sulfure, quel que soit le sel. Ainsi, avec le nitrate, le produit a pour formule $HgO, NO^5 + 2\ HgS$ avec le protochlorure, $HgCl + 2\ HgS$, et ainsi des autres ; si, au contraire, on continue le courant de gaz jusqu'à saturation, le dépôt est d'un noir parfait, quoique dans un grand état de division : si on le laisse sous le liquide d'où il a été précipité, il prend, après un temps plus ou moins long, une couleur rougeâtre sans que pour cela la composition change ; c'est une simple transformation isomérique du même genre que celle que présente l'iodure jaune, qui passe au rouge sans rien perdre et sans rien gagner.

Le sulfure rouge vif, connu sous le nom de *vermillon*, et qui est une des plus belles couleurs qui serve pour la peinture, s'obtient en modifiant le sulfure noir par voie humide. On commence par transformer le mercure en sulfure noir en le triturant avec du soufre humecté d'une dissolution de potasse caustique : lorsque cette transformation est terminée, on y ajoute de la potasse caustique en dissolution dans l'eau : on chauffe alors vers + 45°, en continuant à triturer sans interruption et en renouvelant l'eau qui s'évapore pendant l'opération ; au bout de plusieurs heures la matière rougit, et prend bientôt la belle nuance du vermillon. Il faut alors retirer immédiatement du feu, sans quoi le produit bru-

Digitized by Google

nirait : tel est le principe de l'opération, dont les détails varient un peu.

Kirchhof se sert des proportions suivantes : 300 de mercure, 68 de soufre humecté avec un peu de potasse caustique, que l'on broie dans un mortier de porcelaine ; puis, lorsque la sulfuration est achevée, on ajoute 160 de potasse caustique et autant d'eau, et l'on chauffe au moyen d'une lampe ; on agite sans interruption, en renouvelant l'eau qui s'évapore pendant 2 heures ; on laisse alors l'eau s'évaporer pour que la liqueur se concentre ; en remuant toujours, la matière rougit peu à peu ; la liqueur devient gélatineuse, et le sulfure devient rapidement d'une belle couleur rouge : on retire alors immédiatement du feu pour éviter son altération. Selon M. Brunner, il vaut mieux pour 300 grammes de mercure employer 114 grammes de soufre, qui doivent être toujours très-purs tous les deux, et que l'on broie parfaitement : on continue de broyer avec le plus grand soin pendant 2 ou 3 heures, en ajoutant peu à peu la dissolution de 75 grammes de potasse caustique dans 450 grammes d'eau : on chauffe alors dans un vase de porcelaine, au bain-marie, en n'élevant pas la température au delà de + 45°, en continuant à remuer avec un pilon large et plat. On remplace continuellement l'eau qui s'évapore, en ayant soin d'en ajouter une plus grande quantité, si la liqueur devient gélatineuse ; ce qu'il recommande d'éviter pour que le sulfure reste pulvérulent. Ce n'est qu'après 8 heures que la couleur commence à passer graduellement du noir au rouge. On retire du bain-marie dès que la nuance est arrivée au plus haut degré ; ainsi, comme on le voit, pour une aussi petite quantité, il faut au moins 11 ou 12 heures pour achever l'opération.

De quelque procédé que l'on se serve, lorsque le sulfure est déposé, on décante la liqueur à part ; puis on lave le vermillon par décantation, pour le séparer du mercure métallique qui peut s'y trouver mêlé.

La liqueur décantée, évaporée dans une cornue, pour éviter l'action de l'air, laisse déposer des métaux d'hyposulfite de potasse ; si l'on distille de même l'eau mère de ces cristaux pour la concentrer de nouveau, elle donne par le refroidissement de petits cristaux incolores représentés par la formule, $Ks, Hgs + 5\ HO$; c'est donc un sulfosel dans lequel le sulfure de mercure joue le rôle de sulfacide. Si l'on traite par l'eau ces cristaux isolés de l'eau mère, ils se décomposent ; le sulfure de mercure se dépose à l'état de sul-

Digitized by Google

fure noir ; le sulfure rouge se comporte, au contraire, comme une sulfobase.

On ne s'est pas rendu compte jusqu'ici d'une manière précise de la cause à laquelle on devait attribuer le changement qui s'opère dans cette transformation du sulfure noir acide en sulfure rouge basique, en présence d'une sulfobase aussi énergique que le sulfure de potassium : à moins de supposer, ce qui est probable, que de l'acide sulfhydrique se produise en même temps que de l'acide hyposulfureux et que la transformation s'opère par sa présence, même éphémère.

On prépare le cinabre en sulfurant le mercure par trituration : on mêle 100 de mercure avec 18 de soufre. Quand le sulfure noir est formé, ce qui demande plusieurs heures, on l'introduit dans des chaudières de fonte surmontées de chapiteaux en terre, que l'on doit luter avec soin et sur les parois desquels le sulfure sublimé vient se condenser ; il est alors en couche plus ou moins épaisse, d'un rouge-violacé, dont la cassure est fibreuse et assez éclatante : c'est principalement à Idria que l'on fabrique ce produit.

Nous avons déjà dit qu'il constituait une des plus belles couleurs rouges que l'on connaisse : celui qui vient de la Chine est d'une nuance plus riche qu'aucun de ceux que l'on ait obtenu jusqu'ici en Europe ; il se peut que cela ne tienne qu'à un état de division plus grand ; toujours est-il qu'en général, mieux il est divisé, plus sa nuance est belle. On s'en sert pour faire de l'encre rouge pour l'imprimerie, en le broyant avec de l'huile cuite en demi-vernis : il est d'une efficacité parfaite pour la destruction des punaises. Pour obtenir ce résultat, on introduit, dans la chambre infectée de cette vermine, un fourneau chargé de charbons bien allumés, sur lesquels on pose un têt contenant du sulfure de mercure : on ferme la porte avec soin, et l'on colle du papier autour, pour éviter que les vapeurs ne s'échappent ; la vapeur de mercure et l'acide sulfureux, pénétrant dans les fentes et les trous des murailles et des boiseries, font périr non-seulement les insectes, mais encore leurs œufs. On en fait usage aussi en médecine en fumigations dans le traitement des maladies syphilitiques. Le malade est parfaitement enveloppé, de sorte que les vapeurs ne puissent pas se perdre : ces vapeurs sont un mélange d'acide sulfureux, de sulfure de mercure et de mercure métallique. On s'en sert aussi pour le traitement des maladies scrofuleuses, et comme vermifuge on prépare un mélange de 1 partie d'iodure de mercure et 2 de fleur de soufre lavée, que l'on

Digitized by Google

triture parfaitement pour les administrer aux doses de 6 décigrammes à 2 grammes.

Le sulfure noir, qui est appelé aussi *éthiops minéral* dans les officines, est quelquefois falsifié avec du noir animal, du charbon en poudre, du graphite : ces substances ne sont pas volatiles ; la fraude est donc facile à reconnaître en chauffant, dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, une petite quantité du sulfure suspecté ; le sulfure de mercure se volatilise seul. On falsifie aussi le cinabre, et le vermillon principalement, avec du minium : on reconnaît cette fraude comme la précédente. Ce sulfure est composé de :

Mercure.	86,2
Soufre.	13,8
	100,0

CHLORO-SULFURE DE MERCURE, $HgCl, 2HgS$.

Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau et dans les acides qui n'exercent aucune action sur lui, si ce n'est l'acide sulfhydrique qui le transforme en sulfure ; les alcalis le décomposent en produisant un oxysulfure qui a pour formule $HgO, 2HgS$. On l'obtient en faisant agir le gaz acide sulfhydrique, en quantité insuffisante sur du protochlorure de mercure en dissolution. Ce composé, longtemps regardé comme du sous-chlorure de mercure, est le chlorosulfure, il reste en suspension dans l'eau, et passe facilement à travers les filtres ; ce que ne fait pas le sous-chlorure. Lorsqu'on le sèche à une douce chaleur, il reste blanc, et ne se décompose pas ; mais, si on le chauffe un peu fortement, il se décompose : le chlorure de mercure se sublime avant le sulfure, qui reste seul.

SULFATE DE SOUS-OXYDE, DE MERCURE, Hg^2O, SO^3.
= 248 ou 3000.

Le sulfate de sous-oxyde est à peine soluble dans l'eau froide, dont il faut 500 parties pour en dissoudre 1 et 300 parties, quand elle est bouillante, pour la même quantité de ce sel, qui cristallise en petits prismes, par le refroidissement : il est beaucoup plus soluble dans l'acide sulfurique étendu d'eau, et de cette manière on le fait cristalliser plus facilement. On peut l'obtenir par double

Digitized by Google

décomposition, au moyen du nitrate de sous-oxyde et du sulfate de soude, mais plus généralement on le prépare en traitant 2 équivalents de mercure par 2 d'acide sulfurique, dont 1 se décompose en 1 équivalant d'oxygène, qui se combine avec le mercure, et 1 d'acide sulfureux, qui se dégage; l'équivalent d'acide sulfurique non décomposé se combine avec celui de sous-oxyde formé : $2Hg + 2SO^3 = Hg^2O, SO^3 + SO^2$. Il faut avoir soin de ne pas chauffer au point de porter l'acide sulfurique à l'ébullition, parce que, dans ce cas, il se produirait une quantité plus ou moins grande de sulfate de protoxyde. Quand on chauffe ce sel sec dans une cornue, une partie se décompose et laisse l'oxyde; l'autre se volatilise et se condense en cristaux, dans les parties froides de l'appareil. En le traitant par une petite quantité d'ammoniaque liquide, on obtient un composé grisâtre; la réaction se passe entre 2 équivalents de sulfate, et 2 d'ammoniaque : l'un de ces derniers se combine avec l'un des équivalents d'acide sulfurique, et forme du sulfate d'ammoniaque, qui reste en dissolution; l'autre équivalent d'ammoniaque réagit sur celui de sous-oxyde devenu libre, et lui enlève son oxygène au moyen de l'un de ses équivalents d'hydrogène, pour produire de l'eau. L'amide qui reste se combine avec le mercure réduit $2(Hg^2O, SO^3) + 2NH^3 = NH^3HO, SO^3 + Hg^2O, SO^3 + Hg^2NH^2$. Le sulfate de sous-oxyde est composé de :

Sous-oxyde de mercure.	80,65
Acide sulfurique.	19,35
	100,00

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, HgO, SO^3 = 148 ou 1750.

Le sulfate de protoxyde est blanc, cristallin : lorsqu'on le traite par l'eau, il se décompose en un sel tribasique jaune, que l'on nomme *turbith minéral*, qui est employé en médecine, et en un sel très-acide qui reste en dissolution, ou, pour mieux dire, la portion de sel non décomposé est maintenue en dissolution par cet acide devenu libre : cette dissolution donne par sa concentration des cristaux aciculaires, blancs, hygrométriques. Si la quantité d'eau est considérable, et que l'on fasse bouillir, la décomposition du sel finit par être complète; il ne reste que du protoxyde : ce sel supporte la chaleur du rouge naissant sans se décomposer; si l'on chauffe plus

Digitized by Google

fortement, le sel jaunit; il se dégage de l'oxygène, de l'acide sulfureux, et du mercure se volatilise en même temps; si l'on cesse de chauffer, la partie non encore volatilisée redevient blanche en se refroidissant; c'est du sulfate qui n'a subi aucune altération. Les hydracides se décomposent. On l'obtient en traitant 1 équivalent de mercure par 2 d'acide sulfurique, dont 1 se décompose en oxygène qui se combine avec le mercure et acide sulfureux, qui se dégage, tandis que le protoxyde se combine avec l'autre équivalent d'acide sulfurique; il est nécessaire de faire bouillir la liqueur et de prolonger cette ébullition, sans quoi l'on aurait un mélange de sulfate de proto et de sous-oxyde. On le prépare en grande quantité, pour servir à la préparation du sublimé corrosif. Pour les besoins de la médecine, on ne se sert que du sulfate tribasique $(HgO)^3, SO^3$ ou turbith minéral, dont on fait des pommades pour le traitement des dartres et des ulcères vénériens : on prend :

Turbith minéral.	1
Axonge.	8

La pommade antiherpétique de Cullerier est composée de :

Turbith minéral.	10
Laudanum de Sydenham. .	10
Fleur de soufre.	5
Axonge.	80

Ce sulfate produit, comme celui de sous-oxyde, un amido-sulfate, mais constitué différemment : il a pour formule, selon M. Kane, $HgO, SO^3 + Hg\,NH^2 + 2\,HgO$. On voit qu'il contient 2 équivalents d'oxyde, qui sont combinés avec l'amido-sulfate : on l'obtient de même en traitant le sulfate par l'ammoniaque : le produit, qui est d'abord jaune, devient bientôt blanc.

Le sulfate de protoxyde de mercure peut se combiner avec 2 équivalents de protosulfure, lorsqu'on fait passer pendant quelque temps un courant de gaz sulfhydrique sur du sulfate en poudre fine, délayé dans l'eau. Cette combinaison, qui est blanche, correspond au chlorosulfure.

Le gaz hydrogène phosphoré réagit d'une manière particulière sur le sulfate de mercure mis en dissolution dans l'eau par l'acide sulfurique : il se forme un produit jaune, qui blanchit ensuite; il est pulvérulent, très-facile à laver; il doit être séché dans le vide, et alors il redevient jaune. M. H. Rose lui donne pour formule : $4\,(HgO, SO^3)$

Digitized by Google

$+ 2\ HgO + PHg^3$. Quand il n'est pas desséché, il contient 4 équivalents d'eau.

SULFITES DE MERCURE.

On ne connaît pas de sulfites de mercure. Le sous-oxyde, comme le protoxyde, est réduit par l'acide sulfureux, qui se change en acide sulfurique et produit des sulfates.

HYPOSULFATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $Hg_2^2O, S^2O^4 = 280$ ou 3500.

Ce sel cristallise irrégulièrement; il est blanc, très-peu soluble dans l'eau froide; si l'on fait bouillir la dissolution, il se décompose et devient noir, parce qu'il se forme du sulfure: on l'obtient directement.

On ne connaît pas l'hyposulfate neutre de protoxyde. Lorsqu'on traite l'oxyde de mercure par l'acide hyposulfurique, si l'oxyde de mercure est en excès, on obtient une poudre d'un blanc jaunâtre, qui contient 5 équivalents de protoxyde et 2 d'acide : si l'acide hyposulfurique est en excès, l'oxyde est dissous ; et, quand on évapore la dissolution, le sel que l'on obtient est du sulfate.

Les hyposulfites n'existent qu'à l'état de sels doubles, et celui de sous-oxyde seulement à l'état d'hyposulfite de sous-oxydes de mercure et de cuivre.

SÉLÉNIURES DE MERCURE.

Le sélénium se combine en deux proportions avec le mercure : celle qui contient le moins de sélénium, et qui probablement a pour formule Hg^2Se, est d'un blanc d'étain : on l'obtient directement ou par l'action de l'acide sélenhydrique sur un sel de sous-oxyde. Quand on le chauffe fortement à vase clos, il se volatilise sans fondre; les vapeurs se condensent en écailles brillantes. Si l'on met pendant la préparation directe un excès de sélénium et que l'on chauffe un peu fortement, l'excès de sélénium se volatilise d'abord, puis un séléniure gris cristallin que l'on suppose analogue au protosulfure et qui devrait être représenté par la formule Hg Se.

On ne connaît pas de combinaisons de l'acide sélénique avec les oxydes de mercure.

Digitized by Google

SÉLÉNITE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, Hg^2O, SeO^2.

Ce sel est très-peu soluble ; il s'obtient par double décomposition, ou même en versant de l'acide sélénieux dans du nitrate de sous-oxyde ; il se précipite en poudre blanche, qu'on lave pour enlever l'acide nitrique. Lorsqu'on le chauffe, il fond en un liquide brun qui devient jaune par le refroidissement ; à une température élevée, il distille. L'acide chlorhydrique le décompose ; il forme du protochlorure ; l'acide sélénieux reste dissous : il se dépose du sélénium.

SÉLÉNITE DE PROTOXYDE DE MERCURE, HgO, SeO^2.

Ce sélénite neutre est insoluble dans l'eau, et s'obtient directement en ajoutant l'oxyde à l'acide : le précipité ne se forme d'une manière permanente que quand l'acide est parfaitement saturé ; mais, si l'on cesse d'ajouter de l'oxyde, dès que l'on voit qu'il cesse de se dissoudre, et que l'on filtre, la dissolution évaporée donne des cristaux prismatiques qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation, dans laquelle ils fondent lorsqu'on les chauffe, et qui sont un peu solubles dans l'alcool. L'affinité de l'oxyde de mercure pour l'acides élénieux est si grande que les alcalis caustiques, même en excès, ne le décomposent pas complétement, le sel desséché le sublime sans fondre.

CARBONATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, Hg^2O, CO^2, = 230 ou 2875.

Le carbonate de sous-oxyde est blanc ou blanc-jaunâtre ; il est peu stable ; il perd une grande partie de l'acide carbonique par son exposition à l'air : il reste une poudre grise et rouge qui est un mélange de mercure métallique et de carbonate de protoxyde basique : on l'obtient en versant très-lentement une dissolution de nitrate de sous-oxyde dans du carbonate, ou mieux du bicarbonate de potasse ou de soude, dont on doit laisser un grand excès en contact pendant quelque temps pour éviter la présence du nitrate basique.

CARBONATE DE PROTOXYDE.

On n'a pas obtenu ce carbonate neutre, mais seulement quadribasique si l'on se sert d'un carbonate alcalin neutre, et tribasique si c'est

Digitized by Google

un bicarbonate : le premier est d'un rouge brunâtre clair ; le second est brun. Pour les obtenir sans mélange d'un autre sel basique, il faut ajouter le sel de mercure, goutte à goutte, dans la dissolution de carbonate alcalin.

PHOSPHATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $(Hg^2O)^2 PO^5$.

C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et même dans un excès d'acide phosphorique. Lorsqu'on le chauffe au rouge, l'oxyde de mercure se réduit presque en entier, et le mercure se volatilise : l'acide phosphorique qui reste retient toujours des traces d'oxyde de mercure. On l'obtient par double décomposition.

PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, $(HgO)^2 PO^5$.

Ce sel présente en grande partie les mêmes caractères que le précédent : il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans un excès d'acide phosphorique ; on l'obtient par double décomposition.

ARSÉNIATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $(Hg^2O)^2 AsO^5$.

Cet arséniate est rouge-orangé quand il est humide, rouge-brun quand il est sec ; il est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique ; il se dissout dans l'acide nitrique, qui le décompose en donnant du nitrate de sous-oxyde qui reste en dissolution avec l'acide arsénique. La chaleur le décompose, le sous-oxyde passe à l'état de protoxyde : une partie du mercure se volatilise. On l'obtient par double décomposition. Le précipité qui se forme est bleuâtre, puis devient blanc-jaunâtre et enfin rouge-orangé.

BIARSENIATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, Hg^2O, AsO^5.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau on l'obtient en traitant l'arséniate précédent humide par une dissolution d'acide

Digitized by Google

arsénique, et en évaporant à siccité : on reprend ensuite par l'eau pour dissoudre l'excès d'acide arsénique; il se dissout dans l'acide nitrique ; si l'on traite cette dissolution chaude par de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on voie apparaître un précipité, il se forme par le refroidissement des mamelons jaunâtres qui sont une combinaison de 2 équivalents de nitrate de sous-oxyde et de 3 d'arséniate neutre du même oxyde.

ARSENIATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, $HgO)^2\ AsO^5$.

L'arseniate de protoxyde est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide arsénique; on l'obtient par double décomposition.

ARSENITE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $(Hg^2O)^2\ AsO^3$.

On obtient ce sel, qui est blanc, pulvérulent, par double décomposition; il est insoluble dans l'eau; il présente d'ailleurs à peu près les mêmes caractères que l'arséniate correspondant.

ARSENITE DE PROTOXYDE DE MERCURE, $(HgO)^2\ AsO^3$.

Cet arsenite est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans une dissolution d'arsenite de potasse; la dissolution est brune; on l'obtient par double décomposition.

CHROMATE DE SOUS-OXYDE DE MERCURE, $Hg^2O,\ CrO^3$.

Le chromate de sous-oxyde de mercure est d'un jaune-orangé plus ou moins foncé, selon l'état de concentration des liqueurs, sans que pour cela la composition soit différente : il est insoluble dans l'eau ; quand on le traite par l'acide nitrique il se dissout et se transforme en chromate de protoxyde : la chaleur le décompose, l'oxyde de mercure et l'acide chromique se décomposent; le mercure se volatilise; il reste de l'oxyde de chrome : on l'obtient par double décomposition.

Digitized by Google

CHROMATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Berzélius lui donne la formule : HgO,CrO^3 ; cependant, par quelque moyen qu'on le prépare, il contient toujours un grand excès de base, et est représenté par les formules : $(HgO)^3, CrO^3$ et $(HgO)^4, CrO^3$. Il est d'un rouge foncé, quelquefois violacé : il est un peu soluble dans l'eau ; il se dissout facilement dans les acides ; lorsqu'on sature par un alcali l'acide qui le tient en dissolution, il se précipite sous forme d'une poudre violette, cristalline : lorsqu'on le chauffe, il se décompose comme le sel précédent. Cependant, si l'on opère à vase ouvert et que l'on chauffe avec précaution, une partie du sel échappe à la décomposition et se sublime en aiguilles rouge-pourpre : on l'obtient par double décomposition ou en chauffant le protoxyde hydraté avec une dissolution de bichromate de potasse. Si l'on prolonge l'ébullition, on obtient le sel quadribasique.

PROTO-CYANURE DE MERCURE, Hg Cy = 126 ou 1575.

Le cyanogène est un des corps pour lesquels le mercure a le plus d'affinité : elle est si énergique que l'oxyde de mercure décompose le cyanure de potassium, et à plus forte raison tous les autres. On ne connaît pas de combinaison de ces deux corps qui corresponde au sous-oxyde ; quand on traite le sous-oxyde par l'acide cyanhydrique, il se décompose immédiatement en mercure et protoxyde qui se dissout dans l'acide pour former le protocyanure. Ce corps est soluble dans l'eau beaucoup plus à chaud ; sa dissolution laisse déposer le sel en petits prismes blancs qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; il est peu soluble dans l'alcool ; il est vénéneux. La chaleur le décompose en mercure et cyanogène ; l'acide nitrique le dissout sans le décomposer ; les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfhydrique le décomposent ; l'acide sulfurique concentré se combine avec lui en produisant, à froid, une matière semblable à l'empois, et qui répand une légère odeur d'acide cyanhydrique : si l'on chauffe, il y a décomposition du cyanogène et d'une partie de l'acide sulfurique ; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux ; il se forme de l'ammoniaque qui reste combinée avec une partie de l'acide sulfurique et mêlée avec du sulfate de mercure. Le cyanure de mercure dissout de l'oxyde

Digitized by Google

de mercure, et se combine avec lui en deux proportions; on obtient ainsi deux oxycyanures, solubles, cristallisables : l'un a pour formule : HgO + Hg Cy : lorsqu'on le chauffe brusquement il détone ; l'autre a pour formule : 3 HgO + Hg Cy : il réagit comme les alcalis : lorsqu'on le chauffe il se décompose, sans détoner, en eau, acide carbonique, acide cyanhydrique et cyanure d'ammonium.

On obtient facilement le cyanure de mercure en mettant en contact le protoxyde de ce métal avec l'acide cyanhydrique ; on peut même opérer dans une cloche sur le mercure, en mêlant l'acide cyanhydrique en vapeur avec un autre gaz pour affaiblir l'action, qui est si énergique que l'on pourrait craindre une explosion. Ce moyen n'est usité que comme expérience, et non pour la préparation du cyanure de mercure en quantité un peu notable. On se sert ordinairement d'un mélange de bleu de Prusse, d'oxyde de mercure et d'eau que l'on fait bouillir : pour 2 parties de bleu de Prusse en poudre très-fine, on en prend 1 de protoxyde de mercure et 8 d'eau : l'oxyde de mercure cède son oxygène au fer du cyanure salin, qui constitue le bleu de Prusse; le mercure se combine avec le cyanogène. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que le dépôt soit devenu brun ; on filtre bouillant ; par le refroidissement le cyanure de mercure cristallise. Par ce procédé le cyanure de mercure peut contenir du fer; et, si l'on sépare ce métal en faisant digérer sa dissolution avec un peu d'oxyde de mercure, il peut contenir de l'oxycyanure. Dans ce dernier cas, on peut saturer l'oxyde par de l'acide cyanhydrique ou le précipiter par l'acide sulfhydrique, dont on fait cesser l'action dès que l'on commence à percevoir l'odeur d'acide cyanhydrique ; on agite alors la liqueur pour s'assurer si l'odeur persiste, et l'on filtre pour séparer le sulfure qui s'est précipité. Il est composé de :

Mercure. . . .	79,36
Cyanogène. . . .	20,64
	100,00

Le cyanure de mercure se combine avec les cyanures de potassium et de sodium : à équivalents égaux, ces cyanures doubles cristallisent en octaèdres incolores. Il se combine dans les mêmes proportions avec les chlorures, bromures et iodures : ces combinaisons sont solubles et cristallisables.

Digitized by Google

SOUS SULFOCYANURE DE MERCURE, Hg^2, CyS^2.

Cette combinaison est d'un jaune-citron, insoluble dans l'eau ; les acides le rendent un peu soluble, mais sans le décomposer ; l'eau régale elle-même est sans action, si elle est un peu étendue d'eau : lorsqu'on le chauffe brusquement dans une petite cornue, une partie du sulfocyanure se sublime sans se décomposer, et donne ainsi une matière cristalline demi-transparente; le reste se décompose en sulfure de mercure et cyanogène : on le prépare au moyen du sulfocyanure.

SULFOCYANURE DE MERCURE, Hg,CyS^2.

En faisant digérer de l'acide sulfocyanhydrique sur du protoxyde de mercure jusqu'à saturation, on obtient une dissolution qui abandonne ce sel sous forme de petits cristaux groupés, hydratés : ces cristaux sont décomposés par la chaleur qui en dégage du cyanogène, du sulfure de carbone, du nitrogène et du carbonate d'ammoniaque ; le résidu jaune que l'on obtient est le sous-sulfocyanure.

FULMINATE DE MERCURE, $Hg^2O, (CyO)^2$.

L'acide cyanique ne produit pas de combinaison avec les oxydes de mercure ; mais l'acide fulminique, qui a été jusqu'ici regardé comme un isomère de l'acide cyanique, forme avec le sous-oxyde de mercure une combinaison très-importante, qui est d'un emploi général pour la confection des amorces fulminantes et dont nous parlerons ici, quoique l'acide fulminique doive être étudié seulement dans la chimie organique. L'acide cyanique est représenté par la formule CyO ; on représentait l'acide fulminique par Cy^2O^2; c'est-à-dire que l'équivalent d'acide fulminique ainsi formulé est double de celui de l'acide cyanique : on verra à la fin de cet article que sa constitution est très-différente. Le fulminate de mercure a été longtemps désigné sous le nom de *poudre d'Howard :* c'est une poudre cristalline blanchâtre, qui détone avec une violence extrême dès la température de + 186° ; elle détone de même par le choc. On préfère ce composé pour la préparation des amorces fulminantes,

Digitized by Google

parce qu'il n'oxyde pas les armes comme le font les mélanges de chlorate de potasse. Il détone de même par l'étincelle électrique. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, et très-peu dans l'eau froide.

On prépare cette combinaison en dissolvant 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide nitrique d'une densité d'environ 1,3 ou 40° de l'aréomètre de Baumé. En chauffant au bain-marie, dès que le mercure est presque entièrement dissous, on retire le vase du bain-marie; et, quand la température est abaissée à + 12 ou 15 degrés, on ajoute peu à peu à la dissolution de nitrate de mercure 11 parties d'alcool d'une densité de 0,83 ou à 86° de l'alcoomètre : on place de nouveau dans le bain-marie jusqu'à ce que l'ébullition commence : la réaction est alors très-vive ; et, dès que la liqueur commence à se troubler, on retire du feu : l'opération s'achève d'elle-même; le fulminate se dépose en poudre cristalline blanc-jaunâtre, quelquefois grise; elle est alors mêlée avec un peu de mercure métallique. Pour purifier cette poudre, on décante l'eau-mère, et l'on dissout dans l'eau bouillante pour faire cristalliser de nouveau.

Dans la préparation en grand, on opère dans des appareils distillatoires qui permettent de condenser les vapeurs qui sont très-complexes, et peuvent remplacer une petite proportion d'alcool dans une autre opération : le dépôt brut étant lavé à l'eau froide, on le laisse égoutter, pour la préparation des amorces, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 20 pour 100 d'eau.

Dans cet état, le fulminate est placé sur une table de marbre; on y ajoute de 10 à 40 pour 100 de nitrate de potasse pur et en poudre fine; on broie alors avec une molette en bois de gayac ou de buis : c'est ce mélange dont on introduit une petite quantité au fond de petits dés en cuivre que l'on nomme *capsules*. Souvent, lorsque la matière est séchée, on met par-dessus une couche très-mince d'un vernis alcoolique très-clair ; c'est ordinairement de la teinture de benjoin. Ce vernis a pour but de préserver la matière fulminante de l'humidité qui l'altérerait; quelques fabricants d'amorce y ajoutent du verre en poudre fine.

C'est au moyen du fulminate de mercure que l'on obtient tous les autres fulminates. Les dissolutions bouillantes des alcalis fixes le décomposent en produisant de l'oxyde de mercure, qui se dépose, et un fulminate alcalin, qui reste en dissolution et cristallise souvent par le refroidissement. Quelquefois cependant, au lieu de ces cristaux incolores qui sont détonants, on n'obtient qu'une poudre jaune inerte.

Digitized by Google

En le traitant par l'ammoniaque liquide, à froid, ou mieux à +25° ou 30°, on opère une décomposition qui donne du fulminate d'ammoniaque jaune très-fulminant; mais, si l'on fait bouillir, on n'obtient qu'une poudre jaune-clair non détonante.

Le fulminate de mercure forme avec le nitrate de zinc une combinaison que l'on obtient en traitant le fulminate de zinc en dissolution par le nitrate de sous-oxyde de mercure : ce composé se dépose en poudre grise qui fuse plutôt qu'elle ne détone.

Nous aurons à revenir sur le fulminate de mercure en traitant de l'acide fulminique à la chimie organique. Cet acide était représenté, comme on l'a vu, par la formule d'une molécule double d'acide cyanique 2 CyO, ce qui rendait inexplicable son pouvoir explosible quand l'acide cyanique CyO et l'acide cyanurique 3 CyO étaient inertes. Un travail récent de M. Léon Schichkoff, lieutenant d'artillerie de la garde impériale de Russie, semble démontrer que cet acide est composé, de deux molécules d'acide cyanique unies à une molécule d'acétonitrile mononitré, 2 CyO + $NC^4H^2NO^4$, l'équivalent d'acide hyponitrique remplaçant l'équivalent d'hydrogène dans l'acétonitrile, dont la formule est NC^4H^3 (*Comptes rendus* des séances de l'Académie des Sciences, rapport de M. Dumas, n° 2, janvier 1857, t. XLIV).

ALLIAGES DE MERCURE, AMALGAMES.

Le mercure peut se combiner avec la plupart des métaux; le fer et le platine font cependant exception, lorsqu'ils sont en masse : c'est pourquoi les appareils qui doivent servir en faisant usage de mercure, comme les eudiomètres, pour les analyses de gaz sur la cuve à mercure, doivent être montés avec l'un de ces deux métaux.

Ces alliages, comme nous l'avons dit dans la nomenclature, sont désignés sous le nom d'*amalgames ;* ils sont ou liquides ou solides. Si le mercure est en grande quantité, ils sont liquides; mais dans ce cas, tout le mercure ne doit pas être considéré comme combiné : une portion notable de ce métal n'agit que comme dissolvant d'amalgames à proportions définies, qui sont solides; dans la plupart des cas même, la solution de ces amalgames n'existe réellement qu'à chaud, et par le refroidissement ils se séparent souvent en cristaux que l'on peut isoler en le filtrant dans une peau de chamois dont on fait un nouet et que l'on comprime; le mercure en excès passe seul à travers les pores, et l'on retrouve les cristaux

Digitized by Google

seuls dans la peau : le mercure qui passe retient cependant toujours une petite quantité d'amalgame en dissolution; car ici, comme dans la dissolution aqueuse, il n'y a qu'une différence de solubilité, mais très-grande, selon la température du mélange.

Tous les amalgames sont décomposés par la chaleur, qui en volatilise le mercure ; mais quelques métaux le retiennent avec assez de force pour qu'il soit nécessaire de porter la température au rouge vif.

Le potassium se combine avec son volume de mercure. La chaleur qui se produit au moment de la combinaison est assez considérable. Cet amalgame est dur, cassant : exposé à l'air, il se décompose lentement; l'eau le décompose très-promptement en se décomposant elle-même; mis en contact avec une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, il se décompose de même en produisant l'amalgame volumineux que l'on considère comme contenant l'ammonium.

Le sodium semble avoir une affinité plus grande pour le mercure, la température pouvant s'élever jusqu'au rouge au moment de la combinaison.

Les amalgames qui sont usités, sont ceux d'argent et d'or, dont nous parlerons plus tard, et d'étain : ce dernier sert à l'étamage des glaces. On ne prépare pas l'amalgame à part; mais il se fait lui-même pendant l'opération que nous allons décrire.

ÉTAMAGE DES GLACES.

Pour que l'étamage ou le *tain*, comme on le nomme en fabrique, adhère solidement, il faut que les glaces, préalablement rendues exactement planes et polies, soient parfaitement nettoyées et dégraissées. Cette opération se fait au moyen de cendre très-fine de bois blanc tamisée, puis renfermée dans une mousseline serrée, dont on fait un gros nouet au moyen duquel on saupoudre la surface de la glace qui doit être soumise au tain : on frotte alors cette cendre sur toute sa surface, et l'on recommence jusqu'à ce qu'elle soit bien nette. Cette préparation étant achevée, on pose une feuille d'étain de la dimension de la glace sur une table de verre parfaitement plane, entourée d'un cadre de bois qui ne garnit que trois côtés, et portant sur son contour une rigole : la feuille d'étain est lissée avec le plus grand soin au moyen d'une brosse à manche en poil de blaireau pour les glaces de grande dimension, ou simplement

Digitized by Google

avec une patte de lièvre si elles sont petites : il est absolument nécessaire que la feuille d'étain ne forme pas le plus petit pli. On y coule alors un peu de mercure que l'on étale également avec ces instruments ; puis on y verse une couche de mercure d'environ 5 millimètres, qui y adhère au moyen de l'amalgamation préalable que l'on a opérée. On porte alors la glace à l'extrémité de la table laissée ouverte par l'absence du quatrième côté du cadre, on pose le bord de la glace sur le mercure, et on la pousse devant soi sur la feuille d'étain ; le mercure est repoussé et s'écoule dans les rigoles : par ce moyen on ne laisse aucune bulle d'air entre la glace et le métal, et la poussière et les impuretés qui peuvent se trouver à la surface du mercure sont ainsi repoussées avec lui.

Cette opération étant terminée, il faut expulser le mercure qui est en excès dans l'amalgame : on procède en posants sur la glace des règles de bois qui se croisent et que l'on charge de poids d'une manière uniforme; on incline alors légèrement la table pour faciliter l'écoulement du mercure chassé par cette pression, qui doit être continuée pendant une quinzaine de jours, et l'amalgame adhère alors solidement.

SÉPARATION DU MERCURE DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

La séparation du mercure des autres métaux s'effectue facilement par la volatilisation lorsqu'ils sont à l'état d'alliage, et même dans les combinaisons salines, au moyen de quelques précautions. Le procédé le plus sûr consiste à chauffer les sels dans un tube de verre vert, effilé à l'une de ses extrémités, en y ménageant une ampoule A (*fig.* 283) :

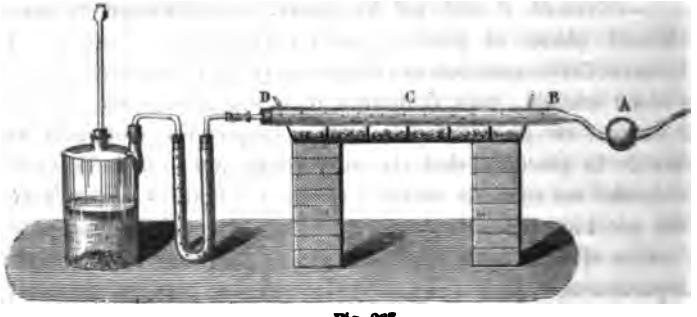


Fig. 283.

les deux portions effilées sont recourbées de manière que les gouttelettes de mercure qui y sont condensées puissent retomber dans

Digitized by Google

l'ampoule : on place en B un tampon d'asbeste, de B en C de la chaux vive en poudre grossière, en C la matière à analyser, et l'on remplit ensuite le tube avec de la chaux vive en poudre : on adapte en D un tube par lequel on fait arriver un courant de gaz hydrogène sec. Lorsque la matière à analyser contient de l'acide nitrique, on remplace la chaux par de la limaille de cuivre grossière. Pour opérer, on chauffe progressivement le tube placé dans un fourneau de tôle semblable à ceux qui servent pour les analyses organiques, en commençant à chauffer en B et en D, et avançant lentement jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la matière à analyser; la combinaison mercurielle se décompose ou se volatilise, et la vapeur traversant la chaux ou le cuivre se décompose. Le mercure réduit en vapeur est entraîné par le courant d'hydrogène, et va se condenser dans l'ampoule avec une petite quantité d'eau qui se forme aux dépens de l'oxygène des divers oxydes métalliques; mais le courant d'hydrogène sec et chaud suffit pour l'entraîner. Lorsque la réduction est terminée, on sépare l'ampoule au moyen d'un trait de lime en E et on la pèse; on a ainsi un poids *a*, puis on fait couler le mercure, on passe dedans un peu d'acide nitrique pour dissoudre les traces de mercure qui peuvent y rester adhérentes; puis on lave et sèche pour peser de nouveau, ce qui donne un poids *b*. Le mercure est représenté par *a—b*. L'opération réussit plus sûrement en ajoutant un peu de charbon à la chaux.

Dans quelques cas on n'a pas besoin d'isoler le mercure du soufre avec lequel il est combiné : il faut alors sublimer ce sulfure en chauffant le mélange dans un tube effilé à l'une de ses extrémités; l'autre est munie d'un tube par lequel on fait arriver un courant de gaz nitrogène sec. On ne commence à chauffer le tube que lorsque l'air en a été parfaitement expulsé; on évite ainsi la formation du mercure métallique. Lorsque l'opération est terminée, on détache par un trait de lime la portion du tube dans laquelle le cinabre s'est condensé : on la pèse, puis on chauffe pour volatiliser le sulfure, et l'on pèse de nouveau; la différence des poids représente le sulfure de mercure.

Quelquefois on précipite le mercure de ses dissolutions par une lame de fer, qui ne forme pas d'amalgame; mais il faut cependant encore le distiller dans un courant de gaz hydrogène sec, parce que, si la dissolution contient en même temps de l'argent ou l'un des autres métaux des dernières sections, ils sont précipités en même temps que le mercure qui peut s'amalgamer avec eux.

Digitized by Google

TRAITEMENT CHIMIQUES DES AFFECTIONS RÉSULTANT DE L'INFLUENCE DU MERCURE.

Nous avons vu que la plupart des combinaisons du mercure sont vénéneuses, et que leur action énergique produit immédiatement des effets souvent mortels; mais, lorsque les ouvriers sont exposés au contact fréquent du mercure ou à ses vapeurs, ou que des malades ont eu à subir des traitements mercuriels prolongés, le mercure se fixe dans l'économie générale et détermine des accidents douloureux : les dents se déchaussent et tombent, la salivation est abondante, et presque toujours les personnes qui sont dans ce cas sont prises de tremblement et même d'une sorte de paralysie des membres; elles perdent la mémoire. Les expériences de MM. les docteurs Guillot et Melsens ont démontré l'efficacité du traitement de ces affections et de celles qui sont causées par le plomb, au moyen de l'iodure de potassium : nous avons déjà cité sommairement cette action en parlant du plomb. Dans ces deux cas, le traitement consiste à administrer l'iodure de potassium à petites doses, surtout au commencement du traitement; l'iodure de potassium détruit les composés de plomb ou de mercure répandus dans toute l'économie animale, en les transformant en iodures doubles qui s'écoulent par les urines exclusivement; on n'en trouve pas de traces dans les matières fécales ; si l'on administrait une dose trop forte, on produirait immédiatement un empoisonnement dangereux. Les observations de ces messieurs, et surtout de M. Melsens, qui a été seul à même de pouvoir continuer ce travail important, ont montré qu'au commencement la dose ne devait pas être de plus de 2 grammes par jour, puis de 3, de 4, et pouvait aller à 6 grammes. Cependant, dans quelques cas, la dose doit être beaucoup plus faible; ainsi, lorsque dans le traitement de maladies syphilitiques on a employé le sublimé corrosif, ce médicament s'est répandu et fixé dans toute l'économie des malades; et si la dose d'iodure n'était pas extrêmement faible, en dissolvant ce sel, qui est un des poisons les plus énergiques, les symptômes d'empoisonnement se montreraient immédiatement; il en serait de même si l'on ne prenait pas les mêmes précautions dans le traitement des personnes qui ont l'habitude de prendre du calomel, comme cela se fait généralement en Angleterre; car, sous l'influence de l'iodure alcalin, le calomel se transforme en sublimé corrosif et mercure.

Digitized by Google

On voit par ces observations, très-judicieusement faites par M. Melsens, combien il est important qu'un médecin qui pensera devoir employer l'iodure de potassium dans le traitement des affections saturnines ou mercurielles, sache si le malade ne se trouve pas dans un de ces deux cas spéciaux.

ARGENT, Ag = 108 ou 1350.

On trouve l'argent à l'état natif et presque pur dans toutes les mines de ce métal : souvent il est en cristaux réguliers, qui sont des cubes ou des octaèdres ou leurs dérivés, comme l'octaèdre cunéiforme, le cubo-octaèdre, ou en filaments plus ou moins contournés; quelquefois il est à l'état d'alliage avec l'or, le mercure, l'antimoine : dans quelques pays il est à l'état de chlorure en quantité considérable, comme au Chili. On le trouve aussi uni au brome, à l'iode; mais les combinaisons les plus abondantes sont le sulfure d'argent seul, ou combiné avec le sulfure d'antimoine, etc.

L'argent est remarquable par sa couleur d'un blanc pur : il peut prendre un poli parfait, et, dans ce cas, c'est de tous les corps celui qui réfléchit le plus la lumière et la chaleur. Son pouvoir rayonnant est si grand que, quand l'argent est parfaitement poli, il ne fond pas au foyer d'un miroir capable de fondre le platine. Il est plus dur que l'or; mais ce dernier est le seul métal qui soit plus malléable. On peut par le battage réduire l'argent en feuilles extrêmement minces, et l'étirer en fils très-fins; il offre en même temps une grande ténacité; un fil de $\frac{1}{4}$ de millimètre supporte un poids de $10\frac{1}{3}$ kilogrammes sans se rompre; un fil de 2 millimètres ne cède que par une charge de 85 kilogrammes. Sa densité est 10,5; sa chaleur spécifique, 0,057. Il fond à environ + 1,000° du thermomètre ordinaire, 1,023 du thermomètre à air : à cette température il donne des vapeurs à peine sensibles; à celle d'une forge il se volatilise un peu plus; exposé au courant d'une pile très-énergique, il entre en ébullition.

L'argent ne se combine pas avec l'oxygène à la température ordinaire; mais, lorsqu'on le maintient en fusion au contact de l'air, il absorbe une quantité d'oxygène qui peut s'élever à 22 fois son volume; cet oxygène se sépare au moment où le métal se solidifie : on ne sait pas s'il y a combinaison, ou absorption purement mécanique; mais cette dernière hypothèse n'est pas probable. On démontre

Digitized by Google

facilement cette absorption en chauffant au rouge blanc une quantité un peu considérable d'argent; et, projetant dessus un peu de nitrate de potasse qui par sa décomposition produit une atmosphère d'oxygène, on recouvre le creuset ; on continue à chauffer pendant quelque temps ; puis on enlève le creuset ; on le plonge dans une cuve à eau, et l'on glisse une cloche pleine d'eau au-dessus : l'oxygène qui se dégage se rend dans cette cloche, et peut être mesuré. Cette expérience n'est pas sans danger ; car l'oxygène peut se dégager tout d'un coup et produire ainsi une violente explosion. Ce phénomène ne se produit que si l'argent est très-pur ; il suffit qu'il contienne 1 pour 100 de cuivre pour qu'il n'ait pas lieu : c'est à ce dégagement d'oxygène, qui a été démontré pour la première fois par Lucas, qu'est dû le boursouflement qui se produit sur les boutons d'essais par la coupellation ; on dit alors qu'ils *rochent*. On peut le faire cristalliser par fusion et, dans ce cas, il prend la forme cubique.

L'argent n'absorbe pas l'oxygène de l'air quand on le fond avec des alcalis ; c'est pourquoi, dans les laboratoires, on se sert de creusets d'argent quand on veut faire des analyses de silicates au moyen des alcalis caustiques qui attaqueraient les creusets de platine. Le chlore, le brome et l'iode se combinent très-bien avec l'argent : l'iode est celui de ces trois corps dont l'affinité pour l'argent est le plus énergique : les chlorures, bromures et iodures l'attaquent facilement, même lorsqu'ils sont en dissolution. Quelques acides le dissolvent ; l'acide nitrique est celui qui agit avec le plus d'énergie, car il le dissout même à froid ; l'acide sulfurique concentré ne le dissout qu'à chaud, et l'acide chlorhydrique ne l'attaque que difficilement en l'y laissant en digestion pendant assez longtemps. Cependant, si le métal est très-divisé, et que l'on chauffe à l'ébullition, l'action est assez rapide : l'acide sulfhydrique est immédiatement décomposé par l'argent, qui se combine avec le soufre et devient noir; c'est ce qui fait que l'argenterie se noircit si promptement par les exhalaisons sulfureuses. L'acide iodhydrique l'attaque aussi facilement : les sulfures alcalins l'attaquent de même.

L'argent du commerce n'est jamais d'une pureté parfaite : pour l'obtenir dans cet état, on a toujours recours à la décomposition du chlorure d'argent obtenu par double décomposition, et lavé à plusieurs fois par décantation au moyen d'eau bouillante, pour être certain de dissoudre les autres chlorures métalliques : ce chlorure peut être réduit par voie sèche ou par voie humide.

En chauffant ce chlorure avec un carbonate alcalin ou alcalino-

Digitized by Google

terreux et une petite proportion de charbon dans un creuset de terre, on obtient l'argent métallique et un chlorure alcalin. L'opération réussit parfaitement en mêlant parties égales de carbonate de potasse ou de soude secs, et de chlorure d'argent avec 3 ou 4 pour 100 de charbon en poudre. Pendant la réaction il se dégage de l'oxyde de carbone; mais, comme ce mélange fond, le dégagement de gaz produit un boursouflement qui peut projeter la matière en dehors du creuset; c'est pour cette raison que Gay-Lussac préférait l'emploi du carbonate de chaux, avec lequel la réaction peut s'opérer sans fusion, réservant la température capable de fondre le mélange pour le moment où, étant achevé, il ne peut plus se dégager de gaz. Pour cette opération on mêle 100 parties de chlorure d'argent avec 70,4 de craie et 4,2 de charbon de bois en poudre fine ou de noir de fumée calciné : on introduit le mélange dans un creuset de terre, et l'on chauffe au rouge; pour opérer, on recharge le creuset quand la matière est affaissée, et, lorsque la réaction est terminée, on porte la température au rouge blanc; le chlorure de calcium et l'argent fondent : ce dernier forme par le refroidissement un culot au fond du creuset. Le chlorure de calcium, qui est au-dessus, contient toujours une certaine quantité de chlorure d'argent. Pour retirer l'argent du chlorure par la voie humide, après l'avoir purifié par le lavage, on acidifie au moyen d'un peu d'acide sulfurique, et l'on traite par une lame de zinc purifié par distillation : la réduction s'opère rapidement, et l'argent forme une masse spongieuse, grise, qui surnage souvent, parce qu'elle est pénétrée de gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. En agitant avec une baguette de verre, après avoir retiré la lame de zinc, on divise cette masse d'où l'hydrogène se sépare, et on la laisse déposer. On décante alors la dissolution que l'on remplace par de l'eau et un peu d'acide sulfurique. Ce nouveau traitement est nécessaire, car cette éponge est une combinaison d'argent et de zinc, et non de l'argent pur : aussi voit-on bientôt des bulles de gaz hydrogène se dégager abondamment par suite de la dissolution de zinc. Lorsque le dégagement est terminé, on lave par décantation au moyen d'eau distillée bouillante jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus par le chlorure de barium. On obtient ainsi l'argent dans un grand état de division.

On peut par ce moyen séparer le chlorure d'argent combiné avec le chlorure de calcium dans l'opération par voie humide, en dissolvant dans l'eau, acidifiant de même avec de l'acide sulfurique, puis en y plongeant une lame de zinc.

Digitized by Google

Les usages de l'argent n'ont pas besoin d'être énumérés ; cependant nous devons dire que l'argent, en feuilles battues, sert dans les pharmacies à argenter les pilules. Pour faire cette opération on introduit une ou plusieurs de ces feuilles dans un flacon sec, à large ouverture; on y met ensuite les pilules, et par l'agitation l'argent s'attache à leur surface. Les vases d'argent qui servent dans les laboratoires, comme creusets, capsules, doivent toujours être fabriqués avec de l'argent pur; ce sont les seuls qui puissent servir pour fondre les alcalis : l'or remplirait le même but; ce n'est que sa trop grande valeur qui lui fait préférer l'argent.

COMBINAISONS DE L'ARGENT AVEC L'OXYGÈNE.

L'argent forme trois combinaisons avec l'oxygène, un sous-oxyde Ag^2O, un protoxyde AgO et en bioxyde AgO^2. Le protoxyde est le seul qui ait de l'importance.

SOUS-OXYDE D'ARGENT, Ag^2O = 224 ou 2800.

Cet oxyde est pulvérulent, noir ; il prend sous le brunissoir l'éclat d'un vernis noir. La température de + 100° suffit pour en dégager l'oxygène; les acides le décomposent en argent et protoxyde : pour le préparer, on traite le citrate d'argent ou un autre sel organique de ce métal, chauffé à + 100°, par un courant de gaz hydrogène sec, qui enlève la moitié de l'oxygène du protoxyde et forme de l'eau qui se dégage ; le sel de sous-oxyde qui reste est traité par l'eau en petite quantité, on dissout ainsi l'excès d'acide; si l'on décante et que l'on remplace la liqueur décantée par de nouvelle eau distillée, on a une dissolution rouge foncé. Ce sel est peu soluble ; il faut beaucoup d'eau pour operér la dissolution complète : si l'on y ajoute de la potasse ou de la soude, le sous-oxyde qui se dépose doit être séché dans le vide après avoir été lavé. Il est composé de :

Argent.	96,43
Oxygène.	3,57
	100,00

Digitized by Google

PROTOXYDE D'ARGENT, AgO = 116 ou 1450.

Le protoxyde d'argent est vert-noirâtre quand il est sec; hydraté, il est presque noir : pour le dessécher, il faut le placer dans le vide. Il est peu stable quand il est libre, car il se décompose sous l'action de la lumière solaire, et devient noir en dégageant un peu d'oxygène; la chaleur le décompose facilement en mettant en liberté tout l'oxygène : il ne reste que l'argent métallique. A l'état d'hydrate, il est un peu soluble dans l'eau pure, qui ramène au bleu le papier de tournesol rougi; c'est, en effet, une base des plus énergiques qui peut produire des sels parfaitement neutres; il ne se dissout pas dans les dissolutions alcalines, avec lesquelles il ne forme point de combinaisons, si ce n'est avec l'ammoniaque, qui en produit une importante dont nous parlerons plus loin.

On obtient facilement cet oxyde en traitant une dissolution de nitrate d'argent par de la potasse caustique parfaitement pure et en excès, si cet alcali ne contient pas de carbonate; mais, comme ces dissolutions absorbent facilement l'acide carbonique de l'air, on obtient plus sûrement l'oxyde pur en versant le nitrate d'argent dans la dissolution alcaline, de manière à laisser celle-ci en excès le peu d'acide carbonique qu'elle a pu absorber reste ainsi combiné avec l'excès de potasse ou de soude : on est cependant plus certain d'obtenir l'oxyde exempt de carbonate en décomposant le nitrate d'argent par une dissolution de baryte ou de strontiane : on le lave ensuite avec de l'eau distillée que l'on a fait bouillir pour en chasser l'acide carbonique; on le dessèche enfin à la température de + 70° à + 80°. Il est composé de :

Argent.	93,1
Oxygène.	6,9

Cet oxyde est quelquefois employé pour colorer le verre et les émaux, auxquels il donne une couleur jaune; et l'on prépare une couleur vitreuse pour peindre sur émail en fondant 15 parties de litharge, 5 de flint-glass en poudre humectée avec la dissolution de 1 partie d'argent dans l'acide nitrique : on mêle le tout; on dessèche; puis on fond dans un creuset : on coule dans l'eau pour réduire assez facilement en poudre qui sert à peindre sur émail. Cette peinture, une fois fondue, est exposée à la fumée de matières végétales enflammées, qui fait paraître une belle nuance jaune.

Digitized by Google

BIOXYDE D'ARGENT, AgO^2 124 ou 1550.

Lorsqu'on décharge le courant d'une pile dans une dissolution de nitrate d'argent étendue d'eau, il se dépose autour du pôle positif de la pile des cristaux prismatiques, noirs, brillants, d'un éclat métallique, qui ont souvent une longueur de 8 millimètres : on a quelquefois obtenu de cette manière des octaèdres réguliers disposés en chapelet : ces cristaux sont le bioxyde d'argent : il est friable, il résiste à la température de + 100°, qui suffit pour décomposer le sous-oxyde, mais il se réduit immédiatement à + 150° : mêlé avec le soufre ou le phosphore, il détone par le choc. Traité par l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux, il se dissout sans dégagement de gaz ; le second équivalent d'oxygène du bioxyde se combinant avec l'acide nitreux, qu'il transforme en acide nitrique : tous les acides au minimum se comportent de la même manière ; les acides au maximum le dissolvent en le réduisant à l'état de protoxyde ; la moitié de l'oxygène se dégage : l'acide chlorhydrique le transforme en chlorure en dégageant du chlore : lorsqu'on se traite par l'ammoniaque, il est promptement réduit par l'hydrogène de cet alcali, dont le nitrogène se dégage avec une vive effervescence : il est composé de :

Argent. . . .	87,09
Oxygène. . .	12,91
	100,00

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

Les sels d'argent sont incolores, à moins que l'acide ne soit coloré par lui-même : ceux qui sont solubles ont une saveur métallique très-désagréable ; ils sont presque tous noircis par l'action de la lumière qui réduit l'argent à l'état métallique. Les dissolutions alcalines caustiques y produisent un précipité brun, insoluble dans un excès de potasse ou de soude, soluble dans un excès d'ammoniaque : ce réactif ne produit pas de précipité dans les dissolutions qui contiennent un grand excès d'acide, parce qu'il se forme un sel double ammoniacal. Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc sale, soluble seulement dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

L'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins les précipitent en noir ; le précipité est insoluble dans un excès de sulfure. L'acide chlorhydrique et les chlorures forment un précipité blanc, caséeux,

Digitized by Google

insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque : ce caractère distingue parfaitement le chlorure d'argent du sous-chlorure de mercure que l'ammoniaque colore en gris en le décomposant; ce chlorure ne noircit pas en outre par la lumière : l'acide bromhydrique et les bromures agissent de même, ainsi que l'acide iodhydrique et les iodures; mais le précipité obtenu est d'un blanc jaunâtre et presque absolument insoluble dans l'ammoniaque : ces précipités deviennent promptement d'un noir violacé sous l'influence de la lumière. Les procédés daguerriens sont fondés sur cette action de la lumière sur ces composés. Les phosphates alcalins y produisent un précipité jaune; les arseniates, un précipité rouge-brique; les cyanures alcalins, un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif; les ferrocyanures, un précipité blanc soluble dans un excès; les ferricyanures, un précipité brun-rouge : ce sont ces dissolutions qui sont ordinairement employées pour l'argenture hydroélectrique dont nous parlerons en détail, en même temps que de l'application des autres métaux, en traitant des divers procédés de dorure. L'argent est précipité à l'état métallique de ses dissolutions salines neutres ou acides par tous les métaux étudiés précédemment. Il est précipité de même de ses dissolutions ammoniacales, ainsi que nous l'avons constaté, par une lame de fer, qui ne réduit pas le cuivre placé dans les mêmes circonstances; ce qui permet de séparer exactement, de la manière la plus absolue, l'argent du cuivre : dans ce cas, le fer qui s'oxyde aux dépens de l'oxyde d'argent se dépose à l'état d'oxyde ou de sel basique, et l'argent cristallise sur la lame de fer.

AMMONIURE D'OXYDE D'ARGENT, ou AMIDURE D'ARGENT, ou NITRURE D'ARGENT, AgO, NH^3, ou Ag, NH^2, ou AgN.

Cette combinaison, découverte par Berthollet en 1788, qui lui donna le nom d'*argent fulminant*, est une poudre noire qui détone avec une violence extraordinaire, quand on la comprime entre des corps durs, si elle est humide; si elle est sèche, le contact d'une barbe de plume suffit pour produire l'explosion. Ce composé ne doit jamais être conservé : on ne pourrait l'introduire dans un flacon sans de grands dangers, et l'on ne peut le manier qu'avec la plus grande prudence. Pour le préparer, on met un peu

Digitized by Google

d'oxyde d'argent bien sec, et parfaitement pur de carbonate, dans de petits verres de montre sur un plateau garni de chaux vive; si on veut l'obtenir sec, on verse dessus de l'ammoniaque caustique, et l'on recouvre d'une cloche ; la chaux absorbe l'eau ; l'argent fulminant se dessèche en peu de temps. On peut aussi préparer ce produit en traitant la dissolution ammoniacale d'un sel d'argent par la potasse caustique.

On n'est pas certain de la composition de ce corps, trop dangereux pour être manié : sa composition est présumée, et l'on admet les trois hypothèses qui ont motivé les divers noms et formules que nous avons mis en tête de cet article : dans la première, on admet que c'est simplement la combinaison directe de l'oxyde avec l'ammoniaque, $AgO + NH^3$; dans la seconde, $AgO + NH^3 = Ag, NH^2 + HO$; dans la dernière, $3\,AgO + NH^3 = NAg^3 + 3\,HO$, dans laquelle le nitrure a la même composition que l'ammoniaque, l'argent remplaçant l'hydrogène : cette opinion avait été émise par Sérullas avant que l'on connût l'existence des autres nitrures; et Berzélius la regardait comme la plus probable. La question pourrait cependant être décidée, si l'on était certain d'obtenir le produit parfaitement anhydre, parce que les poids obtenus, avec une même quantité d'argent, seraient dans les rapports de 133 pour la première hypothèse, 124 dans la seconde, $\frac{336}{3}$ ou 112,66 pour la troisième en représentant par 108 l'équivalent de l'argent.

NITRATE D'ARGENT, $AgO, NO^5 = 170$ ou 2,125.

Le nitrate d'argent peut être obtenu parfaitement neutre par la fusion des cristaux qui se forment, quand on fait une dissolution concentrée d'argent dans l'acide nitrique; ces cristaux ont toujours une réaction acide et s'obtiennent facilement. Le nitrate fondu et neutre cristallise, au contraire, très-difficilement ; il est très-soluble, car l'eau en dissout son poids à la température ordinaire, et le double à + 100°. L'alcool en dissout $\frac{1}{8}$ de son poids, à la température de l'ébullition, et s'en précipite en grande partie par le refroidissement; le sel neutre n'a pas d'action sur la couleur bleue de tournesol. Ce sel fond avant la chaleur rouge sombre sans se décomposer, et peut être coulé dans des lingotières en fer, décrites (fig. 126), page 16, t. II, pour le mettre en baguettes qui servent à cautériser, sous le nom de *pierre infernale*. Par le refroidissement, le sel fondu se prend en masse cristalline. Lorsqu'on le chauffe au rouge

Digitized by Google

sombre, l'acide nitrique se décompose en oxygène qui se dégage en acide nitreux, lequel reste combiné avec l'oxyde d'argent : à une température plus élevée, l'acide et l'oxyde sont décomposés; il ne reste que de l'argent métallique.

Le nitrate d'argent est rapidement noirci par les rayons solaires, surtout quand il est en contact avec des matières organiques ; quelques chimistes pensent même que c'est à leur présence seule que cet effet est dû ; il noircit fortement la peau : cette tache ne peut être enlevée qu'au moyen d'une dissolution d'hyposulfite ou de cyanure alcalin : il agit de même sur les matières textiles. Comme la marque ainsi produite ne peut être enlevée que par ces deux réactifs, on s'en sert avec avantage pour marquer le linge : cet usage est très-répandu en Angleterre. Cette opération est très-simple : on humecte la partie sur laquelle on veut écrire avec une dissolution faible de carbonate de potasse ou de soude ou avec de l'empois, ou même avec de la colle de Flandre délayée avec ces carbonates, et l'on passe ensuite un fer à repasser un peu chaud pour sécher et unir la place sur laquelle on écrit avec une plume non métallique, trempée dans une dissolution de nitrate d'argent, que l'on peut épaissir avec un peu de gomme. On prépare aussi une encre semblable qui s'emploie seule. Voici les proportions de ces deux moyens : la liqueur alcaline peut s'obtenir en dissolvant 2 grammes de colle de Flandre et 16 grammes de carbonate de soude cristallisé et pur dans 100 grammes d'eau ; la dissolution de nitrate d'argent est faite au moyen de 1 gramme de nitrate d'argent cristallisé, 5 grammes de gomme arabique en poudre et 8 grammes d'eau. L'encre qui sert directement peut être faite au moyen des doses suivantes :

Nitrate d'argent cristallisé.	13	grammes.
Carbonate de soude cristallisé par.	10	—
Poudre de gomme arabique. . . .	12	—
Ammoniaque.	30	—
Eau.	33	—

On doit conserver cette encre dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière. Pour cette encre on se sert d'un cachet en bois dont les caractères sont saillants.

Cette propriété du nitrate d'argent de colorer en noir les substances organiques la fait servir à teindre les cheveux et la barbe ; mais, comme la teinte ainsi obtenue altérerait les poils, on traite

Digitized by Google

ensuite par un sulfure alcalin ; c'est alors le sulfure d'argent qui colore, et non l'argent réduit par l'action de la matière organique. Le nitrate d'argent a, selon Berzélius, la propriété d'empêcher l'eau de se corrompre, même lorsqu'on n'en dissout que $\frac{1}{19,000}$. Il est possible que ce sel agisse en absorbant l'acide sulfhydrique qui le produit ; mais alors une dose si faible devrait être insuffisante : de quelque manière qu'il agisse, le fait est remarquable, et pourrait être employé à bord des navires qui embarquent leur eau dans des futailles. En se servant de ce procédé, il faut ajouter à l'eau une quantité de sel marin en rapport avec celle du nitrate dissous, et laisser déposer le chlorure avant de s'en servir.

Le nitrate d'argent est employé en médecine à l'intérieur et à l'extérieur. On l'a essayé à l'intérieur contre l'épilepsie, sous forme de pilules composées ainsi :

Nitrate d'argent cristallisé. .	1 gramme.
Chlorure de sodium.	41 —
Amidon.	3 —
Gomme arabique.	1 —
Eau, quantité suffisante. . .	

On en fait 100 pilules : il est évident que ces pilules agissent non par le nitrate, mais par le chlorure qui se forme.

On prépare un collyre contre les ophthalmies purulentes, en dissolvant :

Nitrate d'argent cristallisé. .	5 centigrammes.
Eau distillée.	32 grammes.

La pommade ophthalmique du docteur Velpeau est composée de :

Nitrate d'argent porphyrisé. .	5 centigrammes.
Axonge.	4 grammes.

Pour le traitement des flux intestinaux on prépare des lavements de la manière suivante. On dissout séparément :

Nitrate d'argent cristallisé. .	de 1 à 3 décigrammes.
Sel marin.	de 1 à 3 décigrammes.

On prend ensuite un blanc d'œuf ; on le délaye dans 250 grammes d'eau ; on passe, on y ajoute le nitrate d'argent, puis le chlorure de sodium ; c'est encore du chlorure d'argent qui agit dans ce cas.

On prépare le nitrate d'argent facilement en traitant le métal pur

Digitized by Google

par l'acide nitrique pur : si l'on opère à froid, il ne se dégage aucun gaz ; l'acide nitrique se réduit à l'état d'acide nitreux qui se dissout dans l'acide nitrique non décomposé et colore la dissolution en vert : l'opération continue ainsi jusqu'à ce que le mélange s'échauffe ; alors l'acide nitreux se dégage, et la liqueur se décolore ; par le refroidissement, le sel cristallise en lames rhomboïdales incolores, anhydres. On peut préparer le nitrate d'argent avec l'alliage des monnaies, qui contient du cuivre et même quelquefois un peu de fer provenant des laminoirs : lorsque la dissolution est opérée, on évapore à siccité ; puis on chauffe au point de faire fondre le nitrate d'argent ; à cette température, qui ne peut le décomposer, les nitrates de cuivre et de fer se décomposent, les oxydes de ces métaux étant des bases beaucoup moins énergiques que l'oxyde d'argent ; il est nécessaire de s'assurer de la décomposition complète de ces sels, surtout lorsque le nitrate d'argent doit être employé à des usages médicaux, même à l'état de pierre infernale ; car alors elle cautérise moins bien et cause une irritation qui peut être dangereuse. Pour reconnaître si le nitrate de cuivre est parfaitement décomposé, on enlève une petite partie de la masse, on la dissout dans l'eau distillée, et l'on y ajoute un petit excès d'ammoniaque qui ne doit pas se colorer en bleu : on dissout alors rapidement à froid ; on décante et évapore de nouveau.

Le nitrate d'argent est composé de :

Oxyde d'argent. .	68,34
Acide nitrique. . .	31,66
	100,00

Le nitrate d'argent peut former deux combinaisons avec l'ammoniaque : l'une, qui a pour formule $AgO, NO^5 + 2 NH^3$, s'obtient en dissolvant à chaud le nitrate d'argent fondu dans l'ammoniaque liquide ; par le refroidissement, le nouveau composé cristallise : on doit opérer à l'abri de la lumière, et le produit doit être conservé de même, parce qu'elle le décompose rapidement. Lorsqu'on fait fondre ce sel dans un ballon de verre parfaitement nettoyé et sec, et qu'on le fait couler sur toute la surface intérieure, l'argent métallique qui se produit adhère au verre en pellicule miroitante ; il ne reste, selon M. Kane, que du nitrate d'ammoniaque. L'autre combinaison, qui a pour formule $AgO, NO^5 + 3 NH^3$, s'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac par le nitrate d'argent fondu.

Il forme aussi avec le nitrate de mercure une combinaison à équi-

Digitized by Google

valents égaux. Ce sel double, qui a pour formule, $HgO, NO^5 + AgO, NO^5$, cristallise en prismes ; il est soluble dans l'eau, sans décomposition.

NITRITE D'ARGENT, $AgO, NO^3 = 154$ ou 1925.

Le nitrite neutre d'argent est peu soluble à froid ; car il faut 120 parties de ce liquide à + 15° pour en dissoudre 1 ; mais il est très-soluble à + 100° : par le refroidissement, cette dissolution laisse déposer le sel en prismes incolores ; il absorbe facilement l'oxygène de l'air et se change en nitrate. Pour le préparer, on traite une dissolution de nitrite de potasse, ou mieux de soude, par du nitrate d'argent qui donne un précipité coloré, parce que, le nitrite alcalin contenant toujours un peu d'alcali libre, il se dépose en même temps un peu d'oxyde d'argent : on sépare le nitrate alcalin par filtration ; on lave le précipité avec un peu d'eau froide pour le redissoudre ensuite dans l'eau bouillante ; on filtre de nouveau pour séparer l'oxyde d'argent. Ce sel n'a d'usage que dans les laboratoires pour préparer les autres nitrites au moyen des chlorures des métaux que l'on veut combiner avec l'acide nitreux. L'emploi du nitrite de soude doit être préféré à celui de potasse en raison du peu de solubilité du nitrate de potasse à froid : il est composé de :

Oxyde d'argent. .	75,32
Acide nitreux. . .	24,68
	100,00

L'acide nitreux forme avec l'oxyde d'argent des nitrites basiques dont la composition n'est pas connue ; et peut-être en forme-t-il plusieurs analogues aux divers nitrites de plomb. Ces sels ne semblent pas cristallisables ; par la concentration, leur dissolution, qui est d'un jaune clair, se prend en masse ; elle réagit comme les alcalis sur le sirop de violettes. On obtient facilement le nitrite basique soluble en tenant en ébullition une dissolution de nitrate neutre d'argent avec de l'argent divisé, obtenu par la réduction du chlorure par voie humide, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'argent. On obtient un nitrite plus basique et insoluble en traitant par un peu d'eau bouillante le sel précédent, réduit en masse solide : le nouveau sel forme une poudre jaune.

Si l'on ajoute de l'eau bouillante, le dépôt devient rouge, et enfin

Digitized by Google

noir. L'acide nitreux se change en acide nitrique aux dépens de l'oxyde d'argent qui est réduit.

Le nitrite basique soluble peut être transformé en nitrite neutre en ajoutant à sa dissolution de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre; l'excès d'oxyde d'argent, converti en chlorure, se dépose, et en filtrant bouillant on a le nitrite pur : ce procédé devrait être préféré à celui qui est ordinairement pratiqué.

CHLORURE D'ARGENT, AgCl = 143,5 ou 1793,2.

Ce chlorure se rencontre dans la nature : dans quelques localités il est assez abondant. Ainsi, dans certaines mines du Chili, on le trouve en masses mêlées avec de l'argent natif; quelquefois il est cristallisé en octaèdres ou en cubes gris-perle, devenant violets à la lumière : il est mou, se laisse facilement rayer et couper par une lame d'acier. Il a la consistance de la corne, ou plutôt de la cire; de là le nom d'*argent corné*, que lui ont donné les minéralogistes.

Le chlorure d'argent obtenu artificiellement est une poudre d'un blanc pur ; il fond à + 260° en un liquide transparent, jaune, qui se prend en masse par le refroidissement. A la chaleur rouge, le chlorure d'argent donne des vapeurs sensibles, sans se décomposer; à la lumière solaire, il noircit très-promptement, et lentement à la lumière diffuse : cette coloration est due à sa décomposition ; le chlore se dégage. Si le chlorure est en suspension dans l'eau, la décomposition du chlorure s'effectue de même, et le chlore naissant, sous l'influence de la lumière, décompose l'eau en produisant de l'acide chlorhydrique qui reste en dissolution, et de l'oxygène qui se dégage.

Chauffé avec du charbon, il n'éprouve aucune décomposition ; l'hydrogène le décompose facilement à chaud en produisant de l'acide chlorhydrique : en chauffant, au contraire, de l'argent dans un courant d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure d'argent; il se dégage de l'hydrogène. Ces deux effets inverses sont les analogues de la décomposition de la vapeur d'eau par le fer à la chaleur rouge et de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène : c'est une action de masses.

C'est un des corps les plus insolubles dans l'eau ; et, par cette raison, il sert à doser le chlore et l'argent dans les analyses. Selon

Digitized by Google

M. Pfaff, un sel d'argent donne un trouble sensible dans de l'acide chlorhydrique étendu de 113 $\frac{2}{3}$ millions de fois son poids d'eau : il est également insoluble dans l'acide nitrique étendu d'eau ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré : en évaporant cette dissolution lentement, le chlorure d'argent cristallise ; l'ammoniaque le dissout facilement; par l'évaporation spontanée de l'alcali, le chlorure cristallise de même : il se dissout aussi dans les chlorures alcalins, et en beaucoup plus grande quantité dans les hyposulfites alcalins qui servent dans la daguerréotypie à enlever le chlorure d'argent resté intact sur les épreuves.

On obtient ordinairement le chlorure d'argent en versant de l'acide chlorhydrique ou une dissolution de chlorure de sodium dans du nitrate d'argent : il forme un précipité volumineux, caséiforme, d'un blanc pur, qui se sépare nettement de la liqueur, si elle contient un léger excès d'acide nitrique, que la précipitation de l'argent soit complète et qu'il n'y ait pas d'excès de précipitant : autrement la dissolution reste trouble et opaline ; on facilite la réunion du précipité par l'agitation ; ce précipité est anhydre, et facile à sécher à l'étuve à + 100°.

Le chlorure d'argent est quelquefois employé pour obtenir une coloration rouge particulière sur les émaux et le verre : dans les laboratoires on s'en sert, comme nous l'avons dit plus haut, pour obtenir de l'argent pur, soit par voie sèche au moyen d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux et de charbon, soit par voie humide au moyen d'une lame de zinc distillé ou de fer, en ajoutant un peu d'acide sulfurique au liquide.

Le chlorure d'argent est composé de :

Argent.	75,56
Chlore.	24,44
	100,00

SOUS-CHLORURE D'ARGENT, $Ag^2Cl = 251,5$ ou 3143,2.

Cette combinaison n'est pas admise par tous les chimistes ; cependant elle est l'analogue de sous-oxyde d'argent, ce qui doit tendre à la faire considérer comme constante : ce composé est brun, insoluble ; la chaleur le décompose en argent métallique et chlorure d'argent qui fond ; l'ammoniaque le décompose de la même manière en argent métallique et en chlorure qui le dissout. On l'obtient sous

Digitized by Google

forme de paillettes noires, en versant sur de l'argent pur en feuilles une dissolution de protochlorure de cuivre ou de sesquichlorure de fer.

Le chlorure d'argent AgCl se combine facilement avec les chlorures alcalins en dissolutions concentrées et bouillantes. Par le refroidissement, les chlorures doubles cristallisent en cubes ; ces cristaux se décomposent quand on les traite par l'eau. La tendance de l'argent à se combiner avec le chlore est telle que, si l'on fait digérer de l'argent avec la dissolution d'un chlorure alcalin, la liqueur devient alcaline, et contient du chlorure d'argent, qui lui donne une saveur métallique ; ainsi l'argent métallique décompose une partie du chlorure alcalin.

Le chlorure d'argent sec absorbe le gaz ammoniaque, et se transforme en une poudre blanche dont la formule est $AgCl+3NH^3$, et contient par conséquent 17,9 pour 100 d'ammoniaque. Par l'exposition à l'air, l'ammoniaque se dégage ; il ne reste que le chlorure d'argent. On obtient une combinaison du même genre en dissolvant à chaud le chlorure d'argent dans de l'ammoniaque concentrée : l'opération se fait dans un vase fermé, pour éviter la déperdition de l'ammoniaque. Le flacon, mis à l'abri de la lumière, laisse déposer des cristaux cubiques, transparents, par le refroidissement : ces cristaux, exposés à l'air, perdent peu à peu l'ammoniaque, et deviennent opaques tout en conservant leur forme : ils contiennent moins d'ammoniaque que le composé précédent; l'analyse exacte n'en est pas connue.

PERCHLORATE D'ARGENT, $AgO, ClO^7=207,5$ ou 2593,2.

On ne peut pas faire cristalliser ce sel, qui est très-déliquescent et se dissout même dans l'alcool anhydre : en évaporant sa dissolution, on l'obtient seulement en poudre blanche, qui fond quand on la chauffe modérément ; si on élève un peu trop la température, le sel se décompose en dégageant tout d'un coup son oxygène ; il ne reste que du chlorure d'argent. On peut l'obtenir directement, en traitant l'oxyde ou le carbonate d'argent par l'acide perchlorique.

Digitized by Google

CHLORATE D'ARGENT, $AgO, ClO^5 = 191,5$ ou 2393,2.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 20 à la température ordinaire, et 50 à l'ébullition; on peut l'obtenir cristallisé en prismes rectangulaires, droits, incolores, transparents, anhydres, fusibles à + 230°. Ils se décomposent à + 270°, en dégageant l'oxygène; il reste le chlorure d'argent. Par une chaleur brusque il détone; mêlé avec les corps combustibles, il forme des poudres qui détonent, par le choc, avec plus de violence que le chlorate de potasse : les acides le décomposent facilement. On l'obtient directement : on peut aussi l'obtenir en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau, contenant du carbonate d'argent, que l'on maintient en suspension; il faut interrompre la réaction, avant que le carbonate soit entièrement décomposé, parce que, sans cette précaution, on aurait un mélange d'acides perchlorique et chlorique en dissolution, et du chlorure d'argent, qui se précipiterait.

BROMURE D'ARGENT, $AgBr = 186,3$ ou 2328,7.

Cette combinaison se trouve dans quelques mines d'argent, à Saint-Onofre au Mexique : il est amorphe ou cristallisé en octaèdres, quelquefois jaune ou verdâtre à la surface seulement; il présente les mêmes caractères que le chlorure; il a une nuance un peu jaunâtre; il est facilement fusible en une masse qui est d'un jaune foncé et transparente, même quand elle est solidifiée; il est plus facilement décomposé que le chlorure par l'action de la lumière, et sa présence dans la daguerréotypie rend l'opération plus prompte, et souvent presque instantanée; il est aussi insoluble dans l'eau que le chlorure. Il est décomposé par le gaz hydrogène, à chaud, qui produit de l'acide bromhydrique, et de l'argent métallique. Il est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré, lentement soluble dans l'ammoniaque, et en moindre quantité que le chlorure : par l'évaporation de cette dissolution, on obtient le bromure en paillettes. Il se combine avec les bromures alcalins; il se dissout facilement dans les hyposulfites alcalins; fondu avec un carbonate alcalin et du charbon, la décomposition s'opère comme avec le chlorure, et l'on obtient de l'argent métallique. Le bromure d'argent anhydre n'absorbe pas le gaz ammoniaque; on l'obtient par

Digitized by Google

double décomposition comme le chlorure : le dépôt, qui est d'abord blanc, jaunit en se réunissant. Le bromure d'argent est composé de :

Argent.	57,97
Brome	42,03
	100,00

BROMATE D'ARGENT, $AgO, BrO^5 = 234,3$ ou 2928,7.

Le bromate d'argent est très-peu soluble dans l'eau ; et on peut le préparer par double décomposition : on l'obtient ainsi en poudre blanche qui noircit à la lumière : l'eau de lavage en dissout toujours une certaine quantité.

IODURE D'ARGENT, $AgI = 233$ ou 2928,2.

L'affinité de l'iode pour l'argent est supérieure à celle du chlore. Des expériences récentes de M. Deville ont montré que, si l'on traite du chlorure d'argent sec par de l'acide iodhydrique, la masse s'échauffe, comme la chaux que l'on arrose d'un peu d'eau : l'iode se combine avec l'argent, et il se forme de l'acide chlorhydrique. Cependant, quand on fait passer du chlore sur de l'iodure d'argent à froid, ce gaz est absorbé ; la poudre blanche qui en résulte laisse dégager l'iode quand on la chauffe, et il ne reste que du chlorure ; d'où l'on peut tirer cette conséquence, que la réaction de l'acide iodhydrique sur le chlorure est due à l'affinité plus grande du chlore pour l'hydrogène plutôt que celle de l'iode pour l'argent. L'iodure d'argent a été trouvé dans la mine d'argent, près de Xacatecas au Mexique ; il est en lames minces. L'iodure d'argent est d'un jaune pâle, plus marqué cependant que dans le bromure ; il ne s'altère pas si facilement que le chlorure sous l'influence de la lumière : il fond facilement en un liquide rouge, qui en se solidifiant devient d'un jaune sale, opaque : chauffé dans un courant d'hydrogène, il se décompose en argent et en acide iodhydrique ; l'acide sulfurique concentré le noircit, parce qu'il met de l'iode en liberté : en ajoutant de l'eau, l'iodure se reproduit ; il est presque insoluble dans l'ammoniaque ; il se dissout facilement dans les hyposulfites alcalins. Cette propriété, commune aux chlorure, bro-

Digitized by Google

mure et iodure, est employée dans la daguerréotypie. Il est composé de :

Argent	46,35
Iode.	53,65
	100,00

Les dissolutions d'argent décolorent immédiatement celle de l'iodure d'amidon, quand même elle ne contiendrait que $\frac{1}{10}$ de milligramme d'argent dans 100 centimètres cubes d'eau; c'est-à-dire 1 dix-millionième du poids du liquide; un demi-centimètre cube de dissolution d'iodure d'amidon bleu serait décoloré, selon M. Pisani: d'où il résulterait que ce serait le réactif le plus sensible pour reconnaître la présence de l'argent, par exemple, dans les minerais de plomb. L'iodure d'argent sec absorbe le gaz ammoniaque, qui le change en une poudre blanche, dont la formule est $2\,AgI + NH^3$, qui se décompose à l'air; l'eau décompose aussi ce corps en dissolvant l'ammoniaque. L'iodure d'argent absorbe le chlore à froid : la combinaison finit par devenir d'un jaune orangé; la chaleur en dégage du chlorure d'iode, et, si l'on chauffe davantage de l'iode; il reste du chlorure d'argent.

L'iodure d'argent se combine avec les iodures alcalins en deux proportions, l'une à équivalents égaux; l'autre contient 2 équivalents d'iodure alcalin et 1 d'iodure d'argent.

PERIODATES D'ARGENT, AgO, IO^7 et $(AgO)^2, IO^7$.

L'oxyde d'argent forme avec l'acide periodique une combinaison neutre et une bibasique. Le sel neutre cristallise; il est d'un jaune-orangé, anhydre : quand on les dissout dans l'eau, ils se décomposent; on l'obtient en dissolvant le periodate basique dans l'acide nitrique, en évaporant la dissolution à une chaleur modérée. Le sel bibasique se prépare en versant du nitrate neutre d'argent dans du periodate de soude dissous dans l'acide nitrique étendu d'eau. Le sel se dépose en poudre jaune verdâtre, si l'on opère à froid; si c'est à chaud, et qu'on laisse refroidir lentement, il se forme de petits cristaux brillants, jaune-paille, qui contiennent 3 équivalents d'eau; le même sel provenant de la décomposition du periodate neutre par l'eau n'en contient que 1 équivalent.

Digitized by Google

IODATE D'ARGENT, AgO, IO^5.

Ce sel est insoluble dans l'eau; il est en poudre blanche, insoluble dans l'acide nitrique étendu d'eau; il est anhydre; l'acide sulfureux le décompose en produisant de l'iodure d'argent et de l'acide sulfurique; il est soluble dans l'ammoniaque. On l'obtient par double décomposition.

FLUORURE D'ARGENT, $AgFl = 126$ ou 1589, 8.

Ce sel est soluble, incristallisable; lorsque l'on concentre sa dissolution jusqu'à la déssécher, il reste une masse amorphe, hygrométrique; à une température un peu élevée, il fond sans se décomposer; en chauffant davantage, le fluor se dégage. Cet effet est produit par l'humidité de l'air dont l'hydrogène s'unit au fluor. On l'obtient en traitant l'oxyde ou le carbonate d'argent par l'acide fluorhydrique. C'est au moyen de ce fluorure que l'on a essayé d'obtenir le fluor en le décomposant par le chlore. Il est composé de :

Argent	85,71
Fluor.	14,29
	100,00

SULFURE D'ARGENT, $AgS = 124$ ou 1550.

Le sulfure d'argent est le principal minerai dont on retire ce métal : on le trouve quelquefois cristallisé en cubes ou en octaèdres; mais il est plus ordinairement amorphe; les minéralogistes le nomment *argent vitreux*, à cause de l'éclat qu'il présente à l'intérieur; car, à l'extérieur, il est terne, gris de plomb : il se laisse facilement entamer par le couteau; sa densité est 7,2; il fond assez facilement; la chaleur seule ne le décompose pas, mais au contact de l'air le soufre brûle, et l'argent métallique reste. Le sulfure produit artificiellement jouit des mêmes propriétés; quand il est obtenu par voie humide, il est noir; c'est pourquoi, lorsqu'on veut teindre les cheveux au moyen d'un sel d'argent, après les en avoir imprégnés, puis séchés, on se sert d'un sulfure alcalin qui produit à leur surface le sulfure d'argent, destiné à les colorer en noir. L'argent est un des métaux qui se combinent le plus facilement avec le soufre : aussi noircit-il rapide-

Digitized by Google

ment par les émanations sulfureuses et par le contact des matières qui contiennent du soufre; les aliments sulfurés, comme les œufs, noircissent souvent les couverts, surtout lorsque, n'étant pas frais, ils donnent naissance à de l'acide sulfhydrique : lorsque l'argenterie a été noircie de cette manière, le moyen le plus prompt de la blanchir est de la frotter avec une dissolution de manganate de potasse, ou, à son défaut, un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de vinaigre. L'argent s'empare du soufre de l'acide sulfhydrique, aussi bien à chaud qu'à froid. Ainsi, en faisant passer un courant de ce gaz sur de l'argent chauffé au rouge dans un tube, on obtient du sulfure d'argent et du gaz hydrogène; mais réciproquement, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du sulfure d'argent, dans le même appareil, on reproduit de l'acide sulfhydrique, et l'on obtient de l'argent métallique : nous avons déjà vu plusieurs phénomènes de ce genre qui dépendent de l'excès du gaz ou de la vapeur que l'on fait réagir. Nous avons dit plus haut qu'en chauffant le sulfure d'argent au contact de l'air, le soufre brûlait, et l'argent métallique restait : ce résultat est facile à obtenir quand on agit sur de petites quantités de matières; mais, pour peu qu'elles soient considérables, le grillage ne s'effectue qu'avec peine, et, si on l'interrompt, on trouve que le sulfure d'argent contient une notable proportion d'argent métallique; ils sont parfaitement fondus ensemble.

L'oxyde d'argent étant une base énergique, qui peut être rangée sous ce rapport à la suite des oxydes alcalino-terreux, son sulfure qui y correspond doit être et est, en effet, une sulfobase pouvant s'unir facilement avec les sulfacides. Ces combinaisons sont même plus intimes et plus stables que celles qui sont produites par les sulfures alcalins.

On trouve souvent dans les mines d'argent des sulfures doubles semblables : la variété nommée *argent rouge* est une combinaison de sulfures d'argent et d'antimoine; ce sulfure est d'un rouge foncé. Une autre variété, qui est d'un rouge clair, et nommée *rubin blende* par les Allemands, est une combinaison de sulfures d'argent, d'antimoine et d'arsenic. Le sulfure se trouve en outre combiné avec plusieurs autres sulfures métalliques, comme ceux de fer, de plomb, de cuivre; on nomme souvent ces combinaisons *argent gris*. Toutes ces variétés se trouvent cristallisées et amorphes; leur richesse en argent est très-variable; car les unes n'en contiennent que 10, et d'autres jusqu'à 69 pour 100.

Digitized by Google

Le sulfure simple d'argent présente la même forme cristalline que le sous-sulfure de cuivre, Cu^2S, d'où l'on a conclu que la formule du sulfure d'argent devait être Ag^2S, c'est-à-dire que l'équivalent de l'argent devait être moitié des nombres 108 et 1350, généralement adoptés. Si cette opinion était vraie, il faudrait alors représenter les formules des sous-oxyde, protoxyde et bioxyde de ce métal par les formules Ag^4O, Ag^2O, AgO, au lieu de Ag^2O, AgO, AgO^2. Or, comme le protoxyde d'argent est isomorphe de même que la potasse, la soude, la lithine, on devrait représenter ces bases par les formules K^2O, Na^2O, Li^2O. Nous avons déjà traité cette question en parlant de ces métaux ou de leurs oxydes; cependant il est nécessaire de citer les faits sur lesquels on s'appuie pour confirmer cette opinion, et en même temps ceux qui peuvent la combattre. On se fonde sur cette loi physique, d'après laquelle les chaleurs spécifiques des corps composés sont entre elles en raison inverse des équivalents chimiques de ces corps composés : mais cette loi, découverte par Dulong et Petit, donne trois séries de nombres ne s'accordant pas ensemble. Or il résulte des beaux travaux de M. Regnault sur les chaleurs spécifiques, qu'un même corps, sous différents états purement isomériques, offre autant de nombres différents pour représenter sa chaleur spécifique; ainsi le carbone, le soufre, etc. Nous avons vu aussi qu'un même corps pouvait offrir plusieurs formes cristallines incompatibles, c'est-à-dire le polymorphisme; il faut donc, en attendant des données plus certaines, conserver les notations et les nombres admis jusqu'ici.

Autrement il faudrait, en se basant sur l'isomosphisme, changer comme on vient de le voir les formules des oxydes de potassium, de sodium, etc. Mais ces oxydes sont isomorphes avec l'ammoniaque hydratée NH^3HO, ou oxyde d'ammonium NH^4O, dont l'équivalent est parfaitement admis sous cette forme par tous les chimistes, et sans qu'on y fasse d'objections : d'où il résulte forcément, ou qu'il y a deux séries d'oxydes de la formule RO, ayant des formes incompatibles, ou que ce ne sont pas les formules KO, NaO, etc., qu'il faut changer en K^2O, Na^2O, etc., mais celles de la baryte, de la chaux, etc., qui, au lieu d'être BaO, CaO, etc., seraient BaO^2, CaO^2. On voit que, dans ce doute, il est nécessaire de maintenir jusqu'à preuve contraire les formules reçues.

Le sulfure d'argent s'obtient artificiellement, par la voie sèche, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, et par voie humide, par précipitation d'un sel d'argent, au moyen de l'acide sulfhydrique ou

Digitized by Google

d'un sulfure alcalin. Le sulfure naturel et celui qu'on obtient artificiellement ont la même composition ; ils contiennent :

Argent.	87,09
Oxygène.	12,91
	100,00

SULFATE D'ARGENT, AgO, SO^3 = 156 ou 1950.

Ce sel cristallise en petits prismes incolores, à peine solubles à froid, et peu dans l'eau bouillante, qui n'en dissout que 1,14 pour 100 de son poids. Les cristaux sont anhydres. Ce sel étant peu soluble, on peut l'obtenir par double décomposition ; mais, en le lavant pour le purifier, on en dissout toujours une certaine quantité. On le prépare ordinairement en traitant l'argent par l'acide sulfurique concentré à chaud ; cet acide se décompose en partie en acide sulfureux, qui se dégage, et en oxygène qui se combine avec l'argent : c'est de cette manière que l'on traite l'alliage d'or et d'argent pour dissoudre ce métal dans l'opération de l'affinage, dont nous parlerons à l'occasion de la métallurgie de l'or. Quand l'argent très-divisé est traité par l'acide sulfurique anhydre à froid, le métal se dissout, selon M. Vogel, sans qu'il y ait dégagement de gaz acide sulfureux. Ce chimiste n'a pas déterminé quelle est la nature du sel qui se produit dans ce cas; il est possible que ce soit de l'hyposulfate : l'équivalent d'acide sulfureux naissant se combinerait alors avec l'équivalent d'acide sulfurique non décomposé ; et, au lieu d'avoir pour formule de la réaction : $Ag + 2SO^3 = AgO,SO^3 + SO^2$, on aurait $Ag + 2SO^3 = AgO,S^2O^5$.

Le sulfate d'argent se décompose à la chaleur rouge, et laisse l'argent métallique; traité par l'ammoniaque, il se dissout en grande quantité; et, si l'on opère à chaud, la dissolution abandonne, par le refroidissement, des cristaux incolores dont la composition est représentée par la formule $AgO, SO^3 + 2NH^3$. Ces cristaux se conservent à l'air. Selon M. H. Rose, en mettant le sulfate d'argent sec en contact avec un excès de gaz ammoniac, et l'abandonnant jusqu'à ce qu'il en soit saturé, le produit a pour formule $AgO, SO^3 + HN^3$. Or le sulfate de protoxyde de cuivre, CuO, SO^3, donne les mêmes résultats, qui n'ont pas été obtenus jusqu'ici avec le sulfate de leur oxyde Cu^2O. Si la véritable formule de protoxyde d'argent était Ag^2O, cet oxyde pourrait-il produire les mêmes combinaisons

Digitized by Google

que le protoxyde de cuivre, CuO? C'est ce que l'on ignore. Nous ne produisons cet exemple qu'au sujet de l'observation que nous avons dû citer au sujet de l'opinion émise en raison de l'isomorphisme du sulfure d'argent et du sous-sulfure de cuivre. Le sulfure d'argent est composé de :

Oxyde d'argent.	74,36
Acide sulfurique.	25,64
	100,00

SULFITE D'ARGENT, AgO, SO^2 = 148 ou 1850.

Le sulfite d'argent est presque insoluble : il est blanc, cristallin, inaltérable à l'air, et peu altérable à la lumière; on l'obtient en traitant la dissolution d'un sel d'argent par un sulfite alcalin ou par l'acide sulfureux ; il forme avec les sulfites alcalins, des combinaisons solubles, cristallisables, et qui peuvent être utilisées pour opérer l'argenture par voie humide. Il est composé de :

Oxyde d'argent.	78,37
Acide sulfurique.	21,63
	100,00

HYPOSULFATE D'ARGENT, AgO, S^2O^5 = 188 ou 2350.

On prépare ce sel en traitant le carbonate d'argent par l'acide hyposulfurique : l'eau en dissout la moitié de son poids; il cristallise en prismes qui contiennent 2 équivalents ou 8,72 pour 100 d'eau. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose et devient pulvérulent et grisâtre : en traitant ce dépôt par l'eau bouillante, une partie se dissout, et il reste du sulfure d'argent. Ces cristaux, traités par l'ammoniaque à chaud, se dissolvent et donnent par le refroidissement de petits prismes rhomboïdaux qui ont pour formule $AgO, S^2O^5 + 2NH^3$. La chaleur les décompose; il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque, et du sulfite d'ammoniaque le sublime; il reste du sulfate d'argent.

HYPOSULFITE D'ARGENT, AgO, S^2O^2.

L'affinité de l'acide hyposulfureux pour l'oxyde d'argent est assez puissante pour que l'oxyde d'argent décompose en partie les hyposulfites alcalins, et produise ainsi des hyposulfites doubles ;

Digitized by Google

l'hyposulfite d'argent est à peine soluble, et s'obtient par double décomposition en versant une dissolution d'hyposulfite de soude dans une autre de nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité permanent, qui est floconneux et d'une couleur grisâtre : il est nécessaire cependant de ne pas décomposer entièrement le nitrate d'argent, car on pourrait mettre un excès du précipitant, et le produit se transformerait en sulfure d'argent et en sulfate. Les hyposulfites alcalins dissolvent les chlorure, bromure et iodure d'argent : si l'on ajoute de l'alcool à ces dissolutions, on obtient un précipité qui n'est composé que d'hyposulfite d'argent, et non des chlorure, bromure ou iodure.

On s'est fondé sur cette précipitation pour penser qu'elle démontrait que l'oxyde d'argent avait plus d'affinité pour l'acide hyposulfureux que le métal pour le chlore ; il est plus probable qu'elle tient à ce que les chlorures se redissoudraient dans l'hyposulfite alcalin, s'ils se produisaient.

L'hyposulfite d'argent forme deux ordres de combinaisons avec les hyposulfites alcalins : ceux qui sont très-solubles contiennent 1 équivalent de celui d'argent et 2 de l'hyposulfite alcalin ; dans ceux qui sont peu solubles, il y a équivalents égaux. Nous avons déjà dit que la solubilité des chlorure, bromure et iodure d'argent, dans les hyposulfites alcalins était utilisée dans la daguerréotypie pour enlever les parties qui n'avaient pas été atteintes par la lumière dans la chambre obscure.

SÉLÉNIURE D'ARGENT, Ag^2Se = 253, 3 ou 3191.

On a trouvé ce séléniure à Tasco au Mexique : il est en tables hexagonales dont les angles sont arrondis ; il est gris, mou, se laisse entamer par le couteau ; il fond facilement. Si on le chauffe au rouge au contact de l'air, on brûle et volatilise une portion seulement du sélénium ; il en reste toujours une certaine partie, qui ne peut être éliminée par ce moyen, ni même en ajoutant un alcali et du fer. Celui que l'on obtient en traitant un sel d'argent par le gaz acide sélenhydrique est pulvérulent et noir ; il a la même composition que le séléniure naturel, c'est-à-dire :

Argent.	84,61
Sélénium.	15,39
	100,00

Digitized by Google

Ce séléniure, qui correspond au sous-oxyde, n'est pas le seul que l'on connaisse. Lorsqu'on fond l'argent avec un excès de sélénium, on obtient une masse fondue qui est représentée par la formule AgSe = 147,3, ou 1841, et correspond au protoxyde. Il contient :

Argent.	73,32
Sélénium.	26,68
	100,00

On trouve dans la mine de Skricherum en Suède un minéral nommé *eukairite*, gris de plomb, facile à couper au couteau, blanc d'argent et éclatant dans la coupure ; c'est un séléniure double de cuivre et d'argent, composé de :

Argent.	33,93
Cuivre.	28,05
Sélénium.	26,00
Gangue.	12,02
	100,00

SÉLÉNIATE D'ARGENT, $AgO, SeO^3 = 170,3$ ou 2241.

Le séléniate et le sulfate d'argent présentent les mêmes caractères, les mêmes propriétés et la même forme cristalline : on peut l'obtenir directement ou par double décomposition ; il forme la même combinaison avec l'ammoniaque ; elle est représentée par la formule $AgO, SeO^3, 2NH^3$. Cette combinaison abandonne aussi l'ammoniaque quand on l'expose à l'air.

SÉLÉNITE D'ARGENT, $AgO, SO^2 = 171,3$ ou 2141.

Ce sel est à peine soluble ; on peut l'obtenir par double décomposition ; il se dépose en poudre blanche ; l'eau bouillante en dissout une petite quantité ; il se dissout en plus grande quantité dans l'acide nitrique bouillant ; l'eau bouillante n'en précipite pas le sel, qui se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux aciculaires. Il est inaltérable à la lumière ; il est fusible, et se prend par le refroidissement en masse blanche, cristalline dans sa cassure. Exposé à la chaleur rouge, il se décompose ; l'acide sélénieux se volatilise, et l'oxyde d'argent se réduit.

Digitized by Google

TELLURURE D'ARGENT, Ag Te.

On a trouvé ce composé dans la mine de Siranowski en Sibérie et de Savodinski; il est en petites masses d'un aspect métallique, dans un schiste talqueux; sa couleur est un gris de fer tirant un peu sur celui du plomb : sa densité est 8,412; il est fusible; il est soluble dans l'acide nitrique; chauffé au chalumeau, sur un charbon, il fond en un bouton noir dans lequel on voit des filaments d'argent métallique; il répand quelquefois une légère odeur d'acide sulfureux, due à la présence d'un peu de sulfure d'argent. Il est composé de :

Argent.	82,63
Tellure.	17,37
	100,00

TELLURATE D'ARGENT, AgO, TeO^3.

Ce sel neutre est peu soluble, pulvérulent, jaune foncé, et s'obtient par double décomposition; traité par l'eau bouillante, il se décompose en donnant un sel basique insoluble, brun-rouge d'autant plus foncé qu'on le lave plus longtemps; c'est un tellurate sesquibasique $(AgO)^3$, $(TeO^3)^2$. On peut obtenir des sels plus basiques : ils sont tous anhydres et solubles dans l'ammoniaque.

TELLURITE D'ARGENT, AgO, TeO^2.

On connaît le tellurite neutre, qui est insoluble et blanc-jaunâtre; on l'obtient par double décomposition; il se dépose en précipité volumineux, qui est soluble dans l'ammoniaque : cette dissolution abandonne par l'évaporation un tellurite basique gris-bleuâtre.

CARBURES D'ARGENT.

On a obtenu deux carbures de ce métal en décomposant en vase clos des sels d'argent formés par des acides organiques : leurs formules sont AgC et AgC^2. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, ils brûlent comme l'amadou, en dégageant de l'acide carbonique : il reste l'argent métallique.

Digitized by Google

CARBONATE D'ARGENT, $AgO, CO^2 = 138$ ou 1725.

Le carbonate d'argent est très-peu soluble dans l'eau, et peut s'obtenir en versant du carbonate de soude dans une dissolution de nitrate d'argent neutre; il se précipite en blanc; si l'on fait bouillir la liqueur, il se colore en jaune sans se décomposer; il brunit facilement à la lumière solaire : il est soluble dans l'ammoniaque; la chaleur le décompose facilement; l'acide carbonique se dégage le premier, puis l'oxygène de l'oxyde d'argent; il reste l'argent métallique.

BORATE D'ARGENT.

Le borate d'argent est difficilement soluble dans l'eau : on l'obtient en traitant la dissolution du nitrate d'argent neutre par l'acide borique en dissolution chaude; par le refroidissement, le borate d'argent se dépose en petits cristaux pulvérulents et pesants.

PHOSPHURE D'ARGENT.

Cette combinaison ne peut s'obtenir que par voie sèche, en projetant du phosphore par petites portions sur de l'argent maintenu en fusion. On voit qu'au moment de la solidification, une partie du phosphore se sépare et brûle; il reste un culot blanc, cristallin, dont la cassure est grenue; il n'est cependant pas dur; car il se laisse rayer par le couteau. Lorsqu'on le chauffe à une température élevée, on en sépare entièrement le phosphore. Il est composé de :

Argent.	80
Phosphore.	20
	100

PHOSPHATES D'ARGENT.

L'oxyde d'argent forme avec les acides phosphorique, pyrophosphorique et métaphosphorique des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau; le phosphate est jaune; les pyro et métaphosphates sont blancs. Les formules de ces sels neutres sont : $(AgO)^3, PO^5$; $(AgO)^2, PO^5$; AgO, PO^5. Ces diverses combinaisons peuvent être modifiées en produisant des sels acides et des sels basiques.

ARSENIURE D'ARGENT.

L'arseniure d'argent est gris, mat, cassant, cristallin : lorsqu'on le polit, il prend un éclat vif et est presque blanc d'argent; il est faci-

Digitized by Google

lement fusible; lorsqu'on le chauffe à une température élevée, l'arsenic n'est pas volatilisé. Pour le préparer, on fait un mélange d'argent divisé, d'acide arsenieux, et de flux noir.

ARSENIATE D'ARGENT, $(AgO)^3\ AsO^5$.

Ce sel insoluble est d'un brun-rouge, pulvérulent, insoluble dans l'eau : la chaleur le décompose en oxygène, acide arsenieux et arseniure d'argent : on l'obtient par double décomposition.

ARSENITE D'ARGENT, $(AgO)^6$, AsO^3.

L'arsenite d'argent est jaune, pulvérulent, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur; il noircit promptement à la lumière; on l'obtient par double décomposition.

CHROMATES D'ARGENT.

L'oxyde d'argent produit avec l'acide chromique un sel neutre qui est pourpre ou brun-rouge, selon qu'il a été préparé à froid ou à chaud : on l'obtient par double décomposition. Lorsque l'on ajoute un excès d'acide au sel d'argent, le sel que l'on obtient est rouge-carmin; c'est du bichromate d'argent. L'oxyde d'argent a assez d'affinité pour l'acide chromique pour qu'une lame d'argent, plongée dans une dissolution de bichromate de potasse, acidifiée par l'acide sulfurique, se recouvre, après un certain temps, de cristaux ou tables rhomboïdales rouge-cramoisi de bichromate d'argent. Dans cette réaction l'argent s'oxyde aux dépens d'une partie de l'acide chromique jusqu'à ce que tout soit transformé en chromate d'argent : la dissolution est alors colorée en vert par le sulfate d'oxyde de chrome. Le bichromate d'argent est un peu soluble dans l'eau; mais, lorsqu'on fait bouillir de l'eau sur ce sel, il se décompose en chromate neutre qui se dépose et en acide chromique, qui reste en dissolution. La lumière les brunit tous deux; ils sont solubles dans l'ammoniaque. Si l'on opère la dissolution à chaud, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux jaunes en tables rhomboïdales, lesquels ont pour formule $AgO, CrO^3 + 2NH^3$.

Digitized by Google

CYANURE D'ARGENT, AgCy = 134 ou 1675.

On obtient ce cyanure par double décomposition : il est blanc, insoluble dans l'eau, et même dans l'acide nitrique un peu étendu d'eau; il est soluble dans l'ammoniaque et dans les cyanures alcalins et alcalino-terreux : lorsqu'on le chauffe doucement à vase clos, il se change en paracyanure, qui est gris, et prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Pendant l'opération, la moitié du cyanogène se dégage de telle sorte que c'est un sous-paracyanure. Le cyanure d'argent forme une combinaison soluble avec l'acide cyanhydrique; la formule est : AgCy, HCy. Le cyanure d'argent est employé à l'état de cyanure double alcalin pour l'argenture hydroélectrique, dont nous parlerons en même temps que de la dorure. Il est composé de :

Argent.	80,59
Cyanogène.	19,41
	100,00

CYANATE D'ARGENT, AgO, CyO.

Le cyanate d'argent est blanc, insoluble dans l'eau à froid, un peu soluble dans l'eau bouillante : la chaleur le décompose; quand on le chauffe dans une cornue, il donne de l'acide carbonique, du nitrogène, avec dégagement de lumière; il reste du paracyanure d'argent. Il se dissout dans l'ammoniaque; par l'évaporation spontanée, cette dissolution abandonne des cristaux lamelleux, incolores, translucides, qui deviennent opaques par leur exposition à l'air, pendant laquelle ils perdent entièrement l'ammoniaque. On obtient le cyanate d'argent par double décomposition en versant du nitrate d'argent dans une dissolution alcoolique de cyanure de potassium.

FULMINATE D'ARGENT, AgO, Cy^2O^2.

Ce composé s'obtient de la même manière que le fulminate de mercure. Il faut toujours opérer sur de très-petites quantités et dans des vases assez grands pour que l'on n'ait pas à craindre qu'au moment de la réaction l'effervescence très-vive qui se manifeste puisse faire déborder la dissolution, qui laisserait déposer sur les parois

Digitized by Google

de petites portions de ce fulminate, beaucoup plus dangereux que celui de mercure; on ne doit pas le toucher, même sur l'eau, avec des corps durs. Il est blanc, cristallin, un peu soluble dans l'eau. Les acides nitrique et chlorhydrique le décomposent. L'acide sulfhydrique en sépare l'argent à l'état de sulfure; l'ammoniaque le dissout sans le décomposer.

C'est au moyen de ce produit que l'on fabrique les pois et les bonbons fulminants, dont l'usage est toujours dangereux. Il forme avec la potasse et la soude des sels doubles cristallisables.

FERROCYANURE D'ARGENT, $(AgCy)^2 + FeCy$.

Ce sel insoluble dans l'eau est blanc; il s'altère facilement au contact de l'air; il devient bleu, par suite de la formation de bleu de Prusse : il est soluble dans les ferrocyanures alcalins. Ces dissolutions sont jaunâtres; elles sont aussi employées pour l'argenture.

FERRICYANURE D'ARGENT, $(AgCy)^2 + Fe^2Cy^3$.

Le ferricyanure d'argent est jaune-orangé, insoluble dans l'eau, et s'obtient par voie de double décomposition, ainsi que le ferrocyanure.

SULFOCYANURE D'ARGENT, Ag, CyS^2.

Ce composé est blanc, insoluble dans l'eau; il se dissout lentement dans l'ammoniaque étendue d'eau; il noircit à la lumière.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent peut former des alliages avec la plupart des métaux; il y en a peu cependant qui soient employés; ce sont : celui d'argent et de cuivre pour les monnaies, médailles, argenterie et bijoux, et celui d'or et d'argent pour les bijoux, alliage qui est connu sous le nom *d'or vert* : les autres sont beaucoup moins importants.

Le manganèse peut produire un alliage contenant 23,7 pour 100 de ce métal : l'alliage fond à la même température que la fonte de fer, et donne un culot blanc grisâtre, un peu ductile; il peut se laminer, mais les lames se gercent.

Digitized by Google

Le fer, le nickel et le cobalt ne se combinent que très-difficilement et en très-faible proportion avec ce métal. Nous avons obtenu accidentellement un alliage contenant ces trois métaux, en traitant un minerai du Chili ; le métal, d'un blanc pur, était très-dur, et contenait :

Argent	994
Cobalt.	2,5
Nickel.	2,0
Fer.	1,5

Nous l'avons reproduit directement en fondant un mélange de 994 d'argent très-divisé, 3,16 d'oxyde de cobalt, 2,54 d'oxyde de nickel, et 2,15 de peroxyde et fer ; ce mélange a été imbibé avec un peu d'huile, recouvert de borax, puis chauffé doucement jusqu'à décomposition complète de l'huile, et enfin fondu à une forte chaleur rouge. Cet alliage, quoique très-dur, se laisse facilement forger.

Le chrome ne s'allie pas avec l'argent ; le zinc donne un alliage grenu, cassant ; l'étain, même en très-petite quantité, rend l'argent cassant ; le plomb s'allie facilement, presque en toutes proportions : ces alliages sont ductiles.

Le bismuth forme un alliage mou, mais fragile. Une petite quantité d'argent, alliée avec le plomb, abaisse la température de sa fusion : on se sert de cette propriété pour enrichir les plombs peu argentifères dont la coupellation serait trop coûteuse. Nous aurons à détailler cette application en traitant de la métallurgie.

L'argent est trop mou, lorsqu'il est pur, pour que l'on en fabrique des monnaies, médailles, etc., qui conservent les empreintes, et ne se courbent pas si facilement : pour qu'on puisse se servir de ce métal, on lui donne plus de dureté et de rigidité en l'alliant avec le cuivre dans des proportions qui varient selon la destination de l'alliage. La quantité d'argent qui s'y trouve en millièmes détermine le *titre* de l'alliage. Ce titre est indéterminé dans les lingots du commerce ; mais, dans tous les pays, les monnaies, médailles, argenterie et bijoux en ont un qui est fixé par des lois : il est différent dans un même pays par ces divers usages, et n'est pas le même dans les différents pays pour les objets de même nature. Ces alliages sont d'autant plus blancs que leur titre est plus élevé, c'est-à-dire qu'ils contiennent plus d'argent ou de *fin*, et ils sont d'autant plus durs que la proportion des deux métaux se rapproche d'avantage. On fait disparaître la couleur jaunâtre de la surface des objets fabriqués à bas titre au moyen d'une opération que l'on nomme *blanchiment* : elle consiste à chauffer pendant un certain temps les pièces au rouge

Digitized by Google

sombre, au contact de l'air, qui oxyde le cuivre de l'alliage à la surface; on les plonge alors dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique, qui dissout cet oxyde et rend les objets d'un blanc mat; puis on les lave et on les sèche. Lorsqu'ils doivent être brillants, on les frotte avec le brunissoir, qui fait disparaître le mat partout où on l'applique.

Les objets d'orfévrerie sont souvent composés de plusieurs pièces rapportées : pour les souder, on se sert d'un alliage plus fusible, qui est composé de :

Argent.	667
Cuivre.	233
Zinc.	100

Quand on coule ces alliages dans de grandes lingotières froides, si l'on fait l'essai sur différentes parties de ces lingots, on voit que les parties centrales sont à un titre beaucoup plus bas que les parties extérieures, et au milieu des côtés qu'aux angles : ces différences ont souvent amené des contestations qui arrivaient devant le bureau d'essai de la monnaie; là on répétait les deux essais faits sur des parties différentes, des lingots, et qui chacun étaient trouvés exacts : on disait alors que la matière était mal mêlée et qu'il fallait refondre. M. Darcet nous demanda de faire couler un lingot cubique de 33 centimètres de côté, en faisant brasser la fonte avec soin au moment de la coulée : ce cube fut scié par le milieu; on prit neuf essais, quatre aux angles, quatre au milieu de chaque arête et un au centre: la moyenne donnait le titre de 900, qui est le titre normal des monnaies françaises; mais la différence, entre le plus haut et le bas titres trouvés était de plus de 20 millièmes; cette différence ne provenait pas du défaut de mélange de la matière, mais d'une sorte de liquation qui s'opère toujours pendant le refroidissement et la solidification. Ces différences sont d'autant plus grandes que la masse est plus considérable, parce que, le refroidissement étant plus lent, cette liquation s'opère avec plus de facilité; mais elle se présente même sur les lames minces qui servent à fabriquer les pièces de monnaie et les médailles : c'est pourquoi l'on ne se contente plus d'une seule prise d'essai sur les pièces. En France, la loi autorise trois titres : le premier sert pour les médailles et l'argenterie. Il contient :

Argent.	950
Cuivre.	50
	1,000

Digitized by Google

Le second titre est exclusivement réservé pour la monnaie. Il est composé de :

Argent	900
Cuivre.	100
	1,000

Le troisième titre sert pour les petits bijoux d'argent, ornements, et pour certaines argenteries que l'on dit au second titre. Il est composé de :

Argent.	800
Cuivre.	200

Pour chacune de ces fabrications le gouvernement accorde une tolérance, parce qu'il est presque impossible d'obtenir à coup sûr un alliage qui renferme exactement les proportions indiquées. Cette tolérance est de $\frac{3}{1000}$ au-dessus et au-dessous pour la monnaie et les médailles ; au-dessus et au-dessous des tolérances, les pièces doivent être fondues. Ainsi, pour les médailles, les limites sont : 947 et 953 millièmes ; pour les monnaies, 897 et 903 ; la tolérance est de $\frac{5}{1000}$ pour l'argenterie au premier ou au second titre, c'est-à-dire que pour le premier les limites sont 945 et 955 millièmes, et pour le deuxième 795 et 805 millièmes. Le billon, qui est abandonné depuis longtemps, était au titre de 200 millièmes, c'est-à-dire qu'il était composé de :

Argent.	200
Cuivre.	800

Tous les objets d'argenterie et de bijouterie d'argent ont leur titre vérifié au bureau de garantie, qui imprime son poinçon sur les pièces dont le titre est dans les limites légales, et brise immédiatement celles dont le titre est mauvais.

Les alliages dont nous venons de parler ne sont pas les seuls employés pour les objets d'ornement et d'argenterie; on fabrique aussi des objets en cuivre que l'on recouvre d'argent par les divers procédés d'argenture que nous décrirons à la fin de ce volume et par l'application d'une lame mince d'argent fin sur le cuivre en feuille, que l'on soumet ensuite à l'estampage. Les épaisseurs doivent être calculées de telle manière qu'il y ait $\frac{1}{20}$ d'argent pour le plaqué ordinaire; pour les plaques daguerriennes on le fait à $\frac{1}{10}$; quelquefois, au contraire, on fabrique à un titre plus bas ; c'est ce que l'on nomme *plaqué*.

Digitized by Google

Pour fabriquer le plaqué, on coupe des feuilles des deux métaux de même dimension; on décape le cuivre au moyen du grattoir dont se servent les planeurs de cuivre qui préparent les feuilles pour la gravure; puis on recouvre la feuille d'une dissolution concentrée de nitrate d'argent : en peu de temps il se dépose une couche d'argent sur la feuille de cuivre; on fait écouler la dissolution, et l'on applique exactement la feuille d'argent sur la face argentée : on l'introduit dans un four chauffé seulement au rouge brun, et l'on passe au laminoir, qui donne l'épaisseur que l'on désire, et fait adhérer ces deux métaux très-solidement.

Le plaqué est presque abandonné pour l'argenture, quoiqu'il lui soit très-supérieur et bien préférable quand il est fabriqué consciencieusement, et Chaptal encouragea cette fabrication autant qu'il le put en 1808 : cet abandon est dû au bon marché de l'argenture, mais surtout à la mauvaise fabrication du plaqué.

La détermination du titre des alliages d'argent et de cuivre se fait par deux procédés : le plus ancien s'opère par la voie sèche; il est fondé sur la propriété que présente l'oxyde de plomb fondu de mouiller et de traverser les corps poreux, tandis que les métaux eux-mêmes ne les pénètrent pas, au moins sensiblement. Les vases poreux qui servent à faire ce genre d'essai sont une sorte de capsule à fond plat, épaisses, que l'on nomme *coupelles* (*fig.* 284); elles sont fabriquées avec des cendres d'os en poudre, qui ne doivent être ni trop fines ni trop grosses : on humecte ces cendres de manière à en faire une pâte à peine humide que l'on introduit dans des moules convenables, où on la comprime assez fortement pour donner de la solidité à la matière; mais il est nécessaire de ne pas trop presser, parce que l'oxyde de plomb, contenant celui de cuivre, ne pénétrerait pas assez facilement. Si, au contraire, la compression n'était pas assez forte, l'argent pénétrerait lui-même en petite proportion : il faut une certaine habitude pour ne pas manquer cette opération. Une coupelle peut absorber son poids d'oxyde de plomb.

Fig. 284.

Ces coupelles se placent dans une sorte de creuset qui est un demi-cylindre (*fig.* 285) que l'on nomme *moufle* : aux parois latérales et au fond, des fentes AB, horizontales, sont pratiquées, pour qu'il puisse s'établir un tirage qui renouvelle l'air dans l'intérieur: les moufles A sont disposées horizontalement dans l'in-

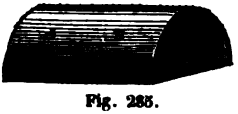


Fig. 285.

Digitized by Google

térieur d'un fourneau à réverbère (*fig.* 286) généralement ovale ; mais toujours plus large dans le sens perpendiculaire à l'axe de la moufle, devant l'ouverture de laquelle on met une porte B, qui la ferme exactement au besoin. On place d'avance un certain nombre de coupelles *c*, *c*, *c*, dans les moufles

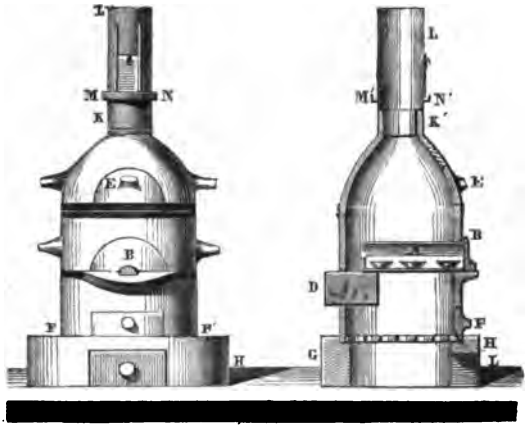


Fig. 286.

qui sont supportées en avant par une feuillure pratiquée à l'intérieur de l'ouverture de la porte, et en arrière par une brique mince, traversant de champ la paroi du fourneau : le dôme ou reverbère est percé d'une ouverture placée en avant, fermant par une porte E; elle sert à remplacer le charbon consommé : la partie inférieure du laboratoire est pourvue de trois ouvertures, fermées par des portes FFF, par lesquelles on fait tomber les cendres qui, encombrant la grille disposée immédiatement au-dessous, empêcheraient le tirage, qui ne doit pas être ralenti : la grille est posée sur un socle GH de la même forme que le fourneau, mais un peu plus grand, et dans lequel il pénètre de 1 centimètre environ : ce socle sert de cendrier; il est pourvu d'une large ouverture J, que l'on ferme au moyen d'une porte, quand on veut arrêter le tirage, qui est activé par un tuyau d'appel KL, en tôle, garni d'une galerie MN sur laquelle on peut commencer à chauffer les coupelles, celles-ci doivent être placées successivement dans la moufle, lorsqu'on a une série d'essais à faire à la suite les uns des autres, afin de refroidir la moufle le moins possible ; il est nécessaire, en effet, que la température du fourneau soit maintenue constante, si l'on veut que les essais soient réguliers et tous dans les mêmes conditions pour les corrections nécessaires dans cette sorte d'essai.

L'opération de la coupellation est fondée sur la non-oxydabilité de l'argent chauffé au contact de l'air et sur la facile oxydabilité du cuivre, etc., et du plomb, et de plus sur l'extrême fusibilité de ces oxydes, qui peuvent pénétrer à travers la coupelle. Tous les alliages

Digitized by Google

ne peuvent pas être coupellés : ceux qui contiennent de l'étain, du fer, etc., dont les oxydes ne fondent pas facilement et ne peuvent se dissoudre dans l'oxyde de plomb, sont dans ce cas. Ces oxydes restent sur la coupelle sous forme de scories, qui souvent sont attachées au bouton d'argent, et qui, si elles en sont écartées, peuvent en retenir sous forme de grenailles : il est alors impossible d'obtenir un résultat exact.

Nous avons dit qu'il était nécessaire d'avoir une température aussi constante que possible pendant tout le cours des essais ; il faut en outre que cette température soit assez élevée pour que l'oxydation et la fusion des oxydes se produisent facilement, mais pas trop élevée, car, à la fin de l'essai surtout, on volatiliserait de l'argent. La température n'est pas la même dans toutes les parties de la moufle : on calcule que dans un fourneau tirant convenablement, au fond de la moufle elle est de 24° du pyromètre de Wedgwoud, de 14° au milieu, et de 8° en avant. Dans les fourneaux de petite dimension, la température est un peu moins élevée ; dans ces derniers on ne brûle que du charbon de bois ; dans les grands, on peut employer le coke : par l'habitude, on juge à la couleur de l'intérieur de la moufle, si la température est convenable ; on active le tirage, si elle est trop basse, en ouvrant les portes des ouvertures inférieures F, F. (*fig.* 286); si elle est trop élevée, on ferme toutes ces portes, et même en partie celle du cendrier : il faut en tous cas avoir soin de dégager de temps en temps la grille des cendres qui pourraient l'obstruer ; ce qui se fait facilement au moyen d'un petit ringard que l'on passe par les portes F, F, qui sont à son niveau supérieur.

Lorsque l'on met le feu au fourneau, on doit garnir la moufle d'un nombre convenable de coupelles ; et l'on en dispose ensuite au besoin sur la galerie MN du tuyau de tôle.

Lorsque l'alliage est composé de plomb et d'argent, comme cela se présente lorsqu'on recherche la quantité d'argent contenue dans le plomb d'une mine de ce métal, en cours d'exploitation, et dont la richesse peut varier, on passe l'essai sans addition. Lorsqu'au contraire c'est un alliage de cuivre et d'argent, ce qui est le cas habituel, il faut mettre d'abord dans la coupelle une quantité de plomb qui doit varier selon la quantité de cuivre contenu dans l'alliage. Le plomb qui sert pour les essais doit être aussi pauvre que possible en argent ; mais il en contient toujours une certaine quantité que l'on doit déterminer exactement pour retrancher du poids du bouton de retour le poids de l'argent contenu dans le plomb qui a servi pour

Digitized by Google

faire l'essai. La proportion de plomb nécessaire selon les quantités de cuivre, contenues dans les alliages, a été déterminée par Darcet, à la suite d'expériences directes et précises, d'où il est ressorti un fait assez extraordinaire, c'est qu'il faut autant de plomb pour entraîner tout le cuivre de 1 gramme d'alliage à parties égales d'argent et de cuivre, et par conséquent contenant 5 décigrammes de cuivre seulement, que pour passer 1 gramme de cuivre pur : cette quantité est de 16 à 17 grammes de plomb. Voici le tableau de ces proportions, tel que l'a donné ce chimiste pour 1 gramme d'alliage :

TITRE DE L'ARGENT en millièmes.	QUANTITÉ DE CUIVRE en millièmes CONTENUE DANS L'ALLIAGE.	DOSE DE PLOMB en grammes.	RAPPORT ENTRE LE PLOMB ET LE CUIVRE.
1000	0	$\frac{3}{10}$	»
950	50	3	60 à 1
900	100	7	70 à 1
800	200	10	50 à 1
700	300	12	40 à 1
600	400	14	35 à 1
500	500	16 à 17	32 à 1
400	600	*id.*	27 à 1
300	700	*id.*	23 à 1
200	800	*id.*	20 à 1
100	900	*id.*	18 à 1
0	1000	*id.*	16 à 1

Ces quantités de plomb sont constantes lorsqu'on passe les essais en maintenant les coupelles au milieu de la moufle, et le fourneau marchant convenablement ; mais, si l'on fait passer l'essai en tenant la coupelle au fond de la moufle ou en avant, les proportions sont différentes ; il résulte des expériences de Chaudet que, pour l'essai d'un alliage qui exigerait dans les conditions normales 5 grammes de plomb, il n'en faudrait que 3 si la coupelle était maintenue au fond, et 10 si elle était en avant : il en serait de même si le fourneau était trop chaud ou trop froid.

On a proposé à diverses reprises de remplacer le plomb par le bismuth, dont il faut une quantité plus petite que celle de plomb, parce que l'oxyde de ce métal fond mieux et plus facilement que celui de plomb ; mais cet oxyde entraîne plus d'argent dans les coupelles : on remédierait à cet inconvénient, selon Chaudet, en les com-

Digitized by Google

primant plus fortement, afin de les rendre plus compactes : comme le bismuth du commerce est impur, qu'il contient du soufre, de l'arsenic, lequel, en se volatilisant, pourrait projeter un peu de l'alliage, il faudrait, si l'on voulait s'en servir, qu'il fût purifié par les procédés que nous avons indiqués : ces inconvénients ont empêché l'emploi de ce moyen.

COUPELLATION.

Pour procéder à l'opération, lorsque le fourneau est à la température convenable, on introduit dans une coupelle la quantité de plomb nécessaire d'après le titre présumé de l'alliage, et l'on ferme la moufle. Lorsqu'il est fondu, sa surface est terne ; mais, lorsqu'il est à la température du fourneau, l'oxyde fond et la surface du métal devient éclatante : on dit alors que le plomb est *découvert ;* le bain métallique est alors convexe, et l'on y introduit légèrement la pesée d'alliage renfermée soit dans un fragment de papier à filtre, soit dans une feuille mince de plomb, dont le poids doit être déterminé pour le retrancher de la quantité que l'on met d'abord dans la coupelle : quelquefois cette feuille de plomb a le poids nécessaire pour faire passer l'essai ; et l'on n'en met pas d'avance dans la coupelle. Lorsque la coupelle est garnie, et que l'alliage, est en parfaite fusion, sa surface se recouvre de points ronds, lumineux, qui se forment continuellement et sont produits par l'oxyde de plomb contenant l'oxyde de cuivre ; ils glissent continuellement jusqu'au bord du bain métallique, et sont absorbés par la coupelle; l'alliage, se trouvant toujours en contact avec l'air, peut ainsi laisser oxyder sans interruption les métaux autres que l'argent ; et l'on ne cesse de voir courir les taches d'oxyde, du centre à la circonférence: la convexité du bain augmente à mesure qu'il diminue de volume jusqu'à ce que, les dernières traces de plomb et de cuivre ayant été oxydées et absorbées, les taches disparaissent : le bouton métallique semble agité d'un mouvement giratoire, puis la surface se recouvre de traînées lumineuses, irisées pendant quelque temps : lorsque l'essai est près d'arriver à ce point, on avance la coupelle près de la porte de la moufle qui doit être très-approchée de l'ouverture à ce moment, et ne laisser que juste assez d'espace libre pour voir la surface du bouton ; bientôt la surface devient tranquille, terne, puis tout d'un coup le bouton semble se fendre et jette un vif éclat qui, ne durant qu'un instant, a reçu le nom d'*éclair* : depuis le moment où les stries irisées

Digitized by Google

paraissent jusqu'à l'apparition de l'éclair il s'écoule environ 20 secondes, lorsque l'essai a été passé dans de bonnes conditions. La manière dont ce phénomène se passe est un signe qui peut faire juger d'avance si l'essai sera bon ou mauvais : si la température est trop ou pas assez élevée, l'éclair est retardé ou avancé, et est plus ou moins distinct; souvent il ne paraît pas quand le bouton a été trop peu chauffé à la fin. Dans tous les cas cependant il faut chauffer plus fortement au commencement; la quantité d'alliage étant plus grande, l'essai passe plus vite, et l'on n'a pas autant à craindre de volatiliser de l'arge nt.

Lorsque l'éclair est passé, il faut fermer parfaitemeut la moufle, pour éviter que le bouton ne se refroidisse trop subitement, le moindre courant d'air solidifiant tout d'un coup la surface; dans ce cas, l'argent, encore liquide dans l'intérieur du bouton, crève cette enveloppe, et ressort, quelquefois avec projection, en forme de mamelons ou en filaments déliés, terminés par une petite sphère et ressemblant à une mousse : on dit alors que le bouton a *roché* ou *végété*. Dans ce cas, l'essai peut être considéré comme manqué; car souvent des grenailles sont lancées sur différents points de la coupelle, et même en dehors. Ce phénomène est dû, soit à ce que l'argent resté liquide, comprimé par la croûte solidifiée, la crève pour s'ouvrir un passage, soit parce que, ce métal pouvant absorber de l'oxygène quand il est maintenu en fusion au contact de l'air, et l'abandonnant au moment de la solidification, le dégagement subit de ce gaz produit la rupture de l'enveloppe et la projection. L'aspect du bouton varie suivant les conditions dans lesquelles l'opération a été faite; lorsque l'essai a passé à une température convenable pendant toute sa durée, le bouton bien arrondi est brillant, cristallin; sa surface semble composée de petites plaques de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{5}$ de millimètre. Le bouton se détache assez facilement de la coupelle, quand elle est refroidie : lorsque l'essai a été fait à une température trop élevée, le bouton est plus mat; la surface est d'un grain très-fin, et quelquefois déprimée; on dit alors qu'il est *chaud;* dans ce cas, il a certainement perdu de l'argent par volatilisation, et reste adhérent à la coupelle lors même qu'elle est froide.

Quand, au contraire, la chaleur n'a pas été suffisante, le bouton est plus étalé, la surface est terne, grisâtre, comme treillisée : on dit, dans ce cas, qu'il est *froid;* il retient alors du plomb et du cuivre, et n'adhère pas à la coupelle.

Il arrive quelquefois que les oxydes qui se forment au commen-

Digitized by Google

cement de l'opération, ne pouvant pas être absorbés assez rapidement par la coupelle, forment autour du bain métallique un anneau qui, en augmentant, finit par le recouvrir, et que l'oxydation s'arrête. Lorsque l'essai est ainsi *noyé*, le phénomène peut dépendre, soit de ce que la température du fourneau n'est pas assez élevée, et que l'oxyde est trop peu fluide pour être absorbé facilement, soit de ce que l'alliage contient des métaux dont les oxydes, moins fusibles, empêchent la liquéfaction d'être assez complète pour que l'absorption se fasse.

Dans le premier cas, on remédie à l'accident en activant le tirage et en introduisant un petit charbon bien allumé dans la moufle; mais, dans le second, il faut, non-seulement avoir recours à ce moyen, mais encore ajouter une nouvelle proportion de plomb pour faciliter la liquéfaction des oxydes moins fusibles. Cependant, lorsque ces derniers sont trop abondants, on est quelquefois réduit à retirer la coupelle après l'avoir fortement chauffée et à la briser après l'avoir mise dans l'eau froide, pour détacher le bouton métallique de la scorie qui le recouvre, au moyen d'un petit marteau, puis le passer un seconde fois avec une nouvelle quantité de plomb, après l'avoir parfaitement nettoyé. On conçoit qu'après une semblable opération il n'est pas certain que l'essai soit exact.

Quand on a retiré la coupelle et que le bouton est refroidi, il se détache assez facilement au moyen d'une pince plate, avec laquelle on le comprime, pour le frotter en dessous avec une brosse dure, en forme de pinceau d'environ 1 $\frac{1}{2}$ centimètre de diamètre, pour détacher les poussières de litharge et de coupelle qui pourraient y adhérer; puis on pèse le bouton, que l'on nomme *bouton de retour*. Les balances doivent être sensibles au demi-milligramme.

Les coupelles étant fragiles, on se sert, pour les introduire dans la moufle et pour les en retirer, d'une pincette particulière : elle est plate, mince; pour moins refroidir les coupelles, les extrémités sont recourbées à angle droit; les branches, naturellement ouvertes, sont maintenues parallèles par une barre plate, fixée au milieu de la longueur de l'une d'elles, passant librement dans une ouverture pratiquée dans l'autre, et terminée par un bouton qui empêche un plus grand écartement.

On voit, d'après ce qui vient d'être exposé, que ce genre d'essai présente beaucoup de chances diverses d'incertitude; il ne donne même jamais, par le poids du bouton d'essai, le titre réel de l'alliage : il y a toujours une proportion plus ou moins grande d'argent

Digitized by Google

qui est volatilisée, et une autre qui est entraînée dans la coupelle. La perte d'argent par la volatilisation est augmentée par celle du plomb, qui produit des fumées assez abondantes dans la moufle; le bouton retient, d'une autre part, une petite quantité de cuivre et même de plomb. En effet, Tillet a trouvé par l'analyse que les coupelles contenaient quelquefois le double de l'argent qui manque dans le bouton de retour; il est donc évident que cet argent est remplacé par les métaux de l'alliage. Cette perte varie nécessairement avec le titre de l'alliage, parce que, la proportion de plomb nécessaire pour faire passer l'essai étant d'autant plus grande que ce titre est plus bas, le temps nécessaire pour l'opération est plus long, la quantité de litharge est plus grande, et par suite une plus grande quantité d'argent peut être volatilisée et entraînée dans la coupelle: cette perte en argent est donc d'autant plus grande que le titre est plus bas jusqu'au point où la quantité de plomb ajoutée devient constante. C'est pourquoi la commission des monnaies a déterminé cette perte par des expériences précises, en employant, non pas des alliages qui auraient pu présenter des doutes, mais des mélanges d'argent et de cuivre purs, correspondant aux divers titres. Les résultats de ces essais ont été mis en tableau, afin que l'on pût faire les corrections pour ramener les titres trouvés aux titres réels. Ces résultats ne peuvent pas cependant être regardés comme absolus; car ils varient nécessairement selon les circonstances de température. En effet, on a vu que si le fourneau est trop fortement chauffé, il y a toujours une plus forte proportion d'argent volatilisé, et que le même effet se produit si l'on maintient pendant trop longtemps la coupelle au fond de la moufle dont la température est beaucoup plus élevée; qu'au contraire, si le fourneau n'est pas tout à fait assez chaud, l'essai, qui passe plus lentement, ne laisse pas volatiliser autant d'argent, mais peut retenir du plomb. Cette table n'offre donc qu'une correction qui n'est pas absolue; elle n'en est pas moins pour cela d'une grande utilité, parce qu'elle donne pour les essais faits dans des conditions normales un moyen d'arriver à une approximation plus exacte du titre réel.

Digitized by Google

TABLEAU COMPARATIF DES TITRES RÉELS ET DE CEUX TROUVÉS PAR LES ESSAIS.

TITRES réels.	TITRES obtenus.	PERTE.	TITRES réels.	TITRES obtenus.	PERTE.
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61
850	845,85	4,13	350	346,73	3,27
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55
700	695,25	4,75	200	197,47	2,55
675	670,27	4,73	175	173,88	2,12
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22

A 1000 millièmes on voit que la perte est de 1,03; à 700 elle est de 6,786; à 500 de 9,36; à 250 de 10,24 pour 1000 d'argent fin; et, chose très-remarquable, elle n'est plus que 0,22 lorsque l'alliage ne contient plus que 25 millièmes d'argent.

Il faut donc ajouter au titre trouvé le chiffre de la perte correspondante pour donner le titre véritable. On peut, en examinant la coupelle après l'essai, reconnaître la nature des métaux qui pouvaient se trouver dans l'alliage, quand il n'est pas simplement de plomb et d'argent : quand il n'y a que du plomb, la coupelle est colorée en jaune; lorsqu'il y a du cuivre, la couleur varie du gris au brun, suivant la proportion de cuivre qui s'y trouve; le zinc, qui d'ailleurs produit une flamme lumineuse pendant l'opération, laisse une couronne saillante d'un blanc jaunâtre sur la coupelle. L'essai, lorsqu'il y a du zinc, éprouve une perte plus considérable d'argent; ce métal est entraîné pendant la volatilisation du zinc. Le fer donne un scorie noirâtre, l'étain en produit une qui est grise,

Digitized by Google

et, s'il est un peu abondant, il fait toujours noyer l'essai. L'antimoine, en s'oxydant, peut être entraîné par le plomb, s'il n'est qu'en petite quantité; mais, s'il est un peu abondant, il produit des scories et fait fendre la coupelle.

On voit par ces détails que la coupellation ne donne jamais le titre exact d'un alliage d'argent; mais cependant, lorsque les essais sont faits avec tous les soins que demande cette opération, on ne s'écarte pas de plus de 2 millièmes de ce titre. Cet écart est encore trop considérable lorsqu'il s'agit des monnaies, dont le titre doit offrir une certitude parfaite.

Gay-Lussac, en conséquence, a cherché un procédé qui donnât le titre réel : ce procédé est fondé sur l'insolubilité presque absolue du chlorure d'argent dans l'acide nitrique étendu d'eau, et sur la facilité avec laquelle s'éclaircit la liqueur dans laquelle on fait la précipitation, quand on l'agite et que la saturation est à peu près terminée; ce qui permet de voir le moment où l'on a entièrement précipité l'argent.

On se sert, pour ce genre d'essai, d'une dissolution de chlorure de sodium, titrée de telle sorte que 1 décimètre cube précipite exactement 1 gramme d'argent pur, sans qu'il reste de chlorure de sodium libre; ce dont on s'assure, lorsqu'on prépare cette liqueur normale, en traitant une partie de la liqueur éclaircie par le nitrate d'argent, et une autre partie par le chlorure de sodium. Dans les deux cas, la liqueur doit rester parfaitement limpide. Si la dissolution est troublée par le chlorure de sodium, la dissolution de chlorure de sodium est trop faible; si au contraire elle est troublée par le nitrate d'argent, c'est qu'elle est trop forte; on détermine alors exactement la quantité de chlorure de sodium qui se trouve en moins ou en plus; et l'on ajoute les quantités d'eau ou de sel nécessaires pour lui donner le titre normal. On doit, par un nouvel essai, s'assurer de son titre et continuer ainsi jusqu'à ce qu'il soit exact. Pour faire la dissolution, il n'est pas nécessaire de prendre du sel marin pur, celui du commerce est suffisant; mais, lorsque le sel manque à la dissolution, celui que l'on ajoute, et dont le poids est déterminé par l'essai, doit être pur et sec.

Cette dissolution donnerait seulement un titre approximatif et insuffisant lorsqu'il s'agit de l'obtenir à 1 ou $\frac{1}{2}$ millième; le décilitre de cette liqueur contient 100 centimètres cubes : comme elle ne peut indiquer à coup sûr que les centièmes, on prépare une autre liqueur au moyen de la dissolution normale, en prenant 1 décilitre de cette

Digitized by Google

dissolution que l'on verse dans un vase jaugeant exactement 1 litre, à la ligne qui sert de repère, comme celui qui sert aux essais chlorométriques (*fig.* 237, page 361, t. 2), et l'on ajoute de l'eau de manière à obtenir exactement 1 litre. Cette nouvelle dissolution est nommée *liqueur décime*, parce qu'à volume égal, elle contient, en poids, le dixième du chlorure de sodium de la liqueur normale. Chaque centimètre cube de cette dissolution correspond donc à 1 millième d'argent : elle sert lorsque le décilitre de liqueur normale n'a pas précipité entièrement l'argent de la dissolution.

Mais comme, dans quelques cas, au contraire, le décilitre de liqueur normale a été plus que suffisant, il a fallu préparer une dissolution titrée d'argent pour déterminer exactement la quantité qui est en excès : cette dissolution est une *liqueur décime d'argent* correspondant exactement à la liqueur décime de chlorure de sodium, pour déterminer les millièmes d'argent en moins, comme cette dernière titre les millièmes en plus. On la prépare en dissolvant 1 gramme d'argent pur dans 6 grammes d'acide nitrique, puis en ajoutant de l'eau, comme pour l'autre liqueur décime, jusqu'à ce que l'on ait exactement 1 litre : chaque centimètre cube de cette dissolution correspond donc à 1 millième d'argent en moins.

Fig. 285.

Ce genre d'essai est d'une grande simplicité et de la plus grande précision, quand on connaît d'avance à quelques millièmes près le titre de la matière à essayer, comme pour la monnaie, les médailles, l'argenterie, qui ont un titre minimum et un titre maximum en dehors desquels ils doivent être rejetés : dans ce cas, on rend l'essai très-expéditif au moyen d'appareils et d'instruments qui ont été disposés de la manière la mieux entendue aux laboratoires d'essais de la Monnaie et du bureau de garantie.

La liqueur normale est contenue dans un vase en cuivre, étamé intérieurement, (A *fig.* 285) et exactement fermé pour

Digitized by Google

empêcher l'évaporation de l'eau, qui en changerait le titre : il n'a de communication avec l'air que par un tube de Mariotte B, pénétrant jusqu'à 3 centimètres du fond de ce vase, qui est posé à une certaine hauteur sur un planchette solidement fixée. A la partie inférieure se trouve adopté un tube coudé CDE, portant un robinet F qui sert à faire écouler la liqueur normale dans la pipette GH, au moyen du tube de verre EI. Ces deux parties sont reçues par un cylindre en cuivre K, L, M et N, au moyen desquels la liqueur normale peut s'écouler en filet assez fin pour ne pas remplir le tube; par ce moyen, l'air contenu dans la pipette peut sortir par l'ouverture latérale O. Lorsqu'on veut remplir la pipette, on bouche avec le doigt le tube inférieur qui est effilé; on ouvre tous les robinets pour faire couler la dissolution, lorsqu'elle est arrivée au-dessus du niveau du trait G, qui indique exactement la mesure de 1 décilitre.

Quand la pipette est remplie, on ferme les robinets M et N, et l'on glisse au-dessous de la pipette une tablette à coulisse sur laquelle est posée une cuvette P dans laquelle est disposé un support Q, garni d'une éponge qui bouche le bec H de la pipette. Tout étant ainsi disposé, l'essayeur ouvre un peu le robinet N, et laisse écouler la dissolution jusqu'à ce qu'elle soit au niveau de sa ligne de repère G : il ferme alors le robinet; l'éponge essuie la goutte qui pourrait rester en dehors de la pipette, et il fait glisser la planchette de manière à mettre au-dessous de la pipette le flacon R qui contient la dissolution d'argent : il ouvre de nouveau le robinet N pour y vider la pipette et précipiter l'argent. Telle est la marche de cette ingénieuse disposition : lorsque la burette a été ainsi vidée, on agite fortement le flacon pour que la liqueur puisse s'éclaircir, afin de pouvoir juger de l'action des liqueurs décimes.

Si la température était invariable, la dissolution normale serait toujours dans les mêmes conditions : elle est préparée à la température de + 15°; son volume augmente ou diminue suivant que la température s'élève ou s'abaisse, et par conséquent à des températures autres que + 15°, elle est, à volume égal, ou plus faible ou plus forte, et n'indiquerait pas le titre exact, si l'on ne faisait pas une correction qu'il est facile d'exécuter au moyen d'une table calculée d'après le coefficient de dilatation de la liqueur. Cependant, pour éviter des calculs qu'il faudrait faire pour chaque essai, on fait tous les jours à la Monnaie un premier essai sur 1 gramme d'argent pur, qui détermine le titre exact de la dissolution normale, de

Digitized by Google

telle sorte que la correction est la même pour tous les essais, et corrige en même temps les erreurs qui pourraient provenir d'une altération accidentelle de la liqueur. La température de la liqueur normale dont on se sert est déterminée au moyen d'un thermomètre ST placé dans le tube EI, par lequel la liqueur s'écoule dans les flacons.

La dissolution étant mesurée pour précipiter 1 gramme d'argent, on prend un poids tel de l'alliage qu'il représente ce gramme, calculé d'après le titre minimum accordé comme tolérance, et 1 millième en dessous. Ainsi, la monnaie devant avoir au minimum le titre de 897 millièmes, on calcule le poids à prendre sur le titre de 896 seulement; ce qui correspond, pour 1 gramme d'argent, à $1^{gr},116$ d'alliage. Si c'est l'alliage des médailles dont le titre minimum est 947, on le suppose 946, et il faut en peser $1^{gr},056$; et ainsi de suite.

On voit d'après cela que les dispositions sont telles que l'on doit toujours avoir besoin de la dissolution décime de chlorure de sodium; on l'introduit dans la burette alcalimétrique, qui est divisée en fractions de centimètres cubes : si elle ne produit pas de trouble, il est évident que l'argent a été entièrement précipité : on mesure la quantité de cette liqueur décime qui a été employée, et l'on se sert alors de celle de nitrate d'argent, de la même manière que de celle de chlorure de sodium : on en ajoute d'abord une quantité correspondant à celle de la première liqueur décime employée; on agite de nouveau pour laisser éclaircir, avant d'en ajouter successivement une nouvelle quantité, qui ne doit jamais être que d'un centimètre cube, agitant et laissant éclaircir la liqueur entre chaque affusion jusqu'à qu'enfin il ne se produise plus de trouble; on compte alors le nombre de centimètres cubes employés en dehors de la quantité destinée à neutraliser la première liqueur décime ajoutée, et l'on retranche $\frac{1}{2}$ centimètre cube de cette mesure, en supposant que le dernier qui a été ajouté n'a été utilisé qu'à moitié.

Si, au contraire, la première liqueur décime a produit un trouble, il est évident que l'on n'a pas précipité entièrement l'argent, et l'on ajoute un second centimètre cube, après avoir agité et laissé reposer, pour continuer ainsi jusqu'à ce qu'il ne produise plus aucun trouble, et le nombre de centimètres cubes employés représente autant de millièmes d'argent, dont on retranche par la même raison $\frac{1}{2}$ millième.

Comme on n'est pas certain avec la burette graduée de mettre

Digitized by Google

exactement, à chaque addition de liqueur, 1 centimètre cube, on préfère se servir d'un tube effilé A, qui, depuis l'extrémité inférieure jusqu'à un trait de repère B, mesure ce centimètre cube (*fig.* 287); il est muni d'un bouchon servant à fermer le flacon C (*fig.* 287), qui contient la liqueur et empêche son évaporation. Lorsqu'on se sert de cet instrument, on marque par un trait, sur la plaque où reposent les flacons d'essai, chaque centimètre cube que l'on ajoute pour ne pas faire d'erreur. Comme on n'a jamais un seul essai semblable à faire, pour opérer les dissolutions de l'argent, on se sert de flacons numérotés que l'on place sur un guéridon à compartiments A (*fig.* 288), lequel, au lieu d'être supporté par un pied, est suspendu à un ressort d'acier B, et maintenu en dessous par un ressort à boudin C. Lorsque tous les flacons sont placés dans les compartiments, après avoir ajouté la liqueur normale, on appuie sur le guéridon, en le tenant par le manche DE : le ressort supérieur s'abaisse, le ressort à boudin se comprime, et l'on peut ainsi agiter tous les flacons à la fois : le ressort supérieur est fixé au moyen d'écrous sur une potence en bois FG, solidement scellée dans le mur; le ressort à boudin est aussi solidement assujetti en H, dans le parquet, de manière que les points DECH soient parfaitement dans une même ligne verticale.

Fig. 287.

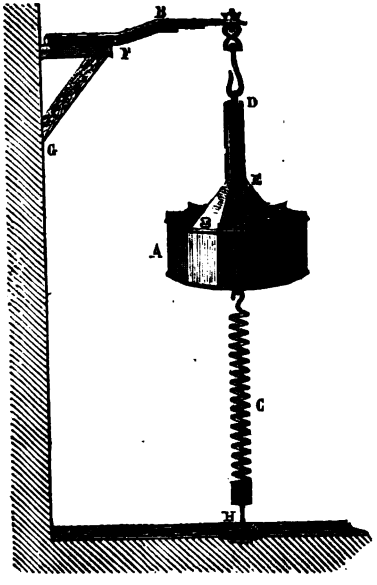


Fig. 288.

Ce mode d'essai donne avec une certitude parfaite le titre de la prise d'essai : M. Will, dans son *Traité d'analyse*, le critique cependant, en se fondant sur ce que le chlorure d'argent est soluble dans les dissolutions de chlorure de sodium; mais cette objection est un erreur impardonnable; car M. Will, en y faisant attention, aurait vu que, si l'on n'emploie que la quantité de ce sel exactement nécessaire pour précipiter l'argent, il est complétement décomposé et

Digitized by Google

transformé en nitrate de soude, qui ne peut dissoudre le chlorure d'argent : aussi est-il généralement adopté dans la plupart des cabinets d'essai.

Cependant il ne présente pas les mêmes avantages pour les essayeurs du commerce, qui ont à essayer des lingots dont les titres sont très-variables et ne sont pas connus d'avance ; il faut donc, pour les essayer par la voie humide, déterminer d'abord approximativement leur titre, ce qui peut se faire au moyen du touchau, que nous décrirons en parlant des essais d'or, pour lesquels il est souvent employé. Lorsqu'il y a du mercure ou du plomb dans l'argent, ce mode d'essai ne présente plus la même certitude. Cependant, lorsque c'est du mercure, on y parvient en ajoutant préalablement de l'acétate de soude à la dissolution d'argent ; mais, pour le plomb, il n'y a pas de moyen certain de faire cet essai par la voie humide, il vaut mieux avoir recours à la coupellation.

SÉPARATION DE L'ARGENT DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

L'essai par la voie sèche, que nous venons de décrire, montre qu'il est facile de séparer l'argent de la plupart des métaux que nous avons étudiés jusqu'ici. Lorsque tous ces métaux sont en dissolution, on précipite l'argent par un très-faible excès d'acide chlorhydrique ; on fait bouillir, pour que le chlorure prenne de la cohésion et se sépare plus facilement de la liqueur qui doit contenir aussi un excès d'acide nitrique : on peut alors décanter les liqueurs qui surnagent, et continuer ainsi le lavage par décantation, avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique, dans une petite capsule de porcelaine. Les eaux de lavage sont reçues dans un verre à expérience, pour vérifier si par le lavage on n'entraîne pas un peu de chlorure ; puis on dessèche le précipité sur un bain de sable très-légèrement chauffé et sur lequel la capsule ne fait que poser sans pénétrer dans le sable ; on pèse de temps en temps la capsule, jusqu'à ce que le poids soit devenu invariable. Il faut éviter de chauffer au point de fondre le chlorure d'argent que l'on ne pourrait détacher qu'avec beaucoup de peine, lorsqu'il faudrait en prendre le poids : s'il y a du mercure, en ajoutant un peu d'eau régale à la dissolution et portant à l'ébullition, on transforme le sous-chlorure insoluble de ce métal en protochlorure soluble, qui est entraîné par le lavage ; s'il y a du plomb avec l'argent, on peut séparer le chlorure de ce métal en faisant bouillir la dissolution avec une suffisante quantité d'eau, à plusieurs

Digitized by Google

reprises, jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus sensiblement par l'acide sulfhydrique. Cependant, si le plomb est en quantité notable, il est préférable de traiter le précipité par l'ammoniaque qui ne dissout que le chlorure d'argent. On lave par décantation jusqu'à ce que l'eau n'entraîne plus rien en dissolution : on ajoute alors de l'acide nitrique en excès aux eaux de lavage ammoniacales réunies; on précipite ainsi de nouveau le chlorure d'argent seul, que l'on traite comme il a été indiqué plus haut.

La facilité avec laquelle la lumière décompose certaines combinaisons de l'argent a donné naissance à un art encore nouveau, dont les progrès incessants ont donné déjà des résultats très-remarquables. La daguerréotypie et surtout la photographie sur verre, sur papier, viennent puissamment en aide aux artistes, et permettent de prendre des vues d'un grand intérêt, surtout pour les monuments anciens, dont les inscriptions sont ainsi reproduites avec une exactitude irrécusable; ce que l'on n'obtenait pas toujours des dessinateurs.

Pour ne pas interrompre la suite de l'étude des métaux, nous reporterons à la fin de ce volume la description des procédés employés à cet effet, ainsi que ceux qui concernent l'application des métaux les uns sur les autres.

OR, Au = 98,2 ou 1227,8.

L'or est un des métaux que l'on rencontre le plus fréquemment : il n'y a presque pas de contrées dont quelque fleuve n'en renferme dans les sables qu'il charrie, mais ordinairement il est peu abondant; il s'en trouve cependant des quantités considérables dans quelques gisements, tels que ceux de l'Oural, à Zarewo-Alexandrofsk, ceux de la Californie, enfin ceux de l'Australie. Il est toujours à l'état natif; il contient presque toujours de l'argent, quelquefois du palladium, comme au Brésil, ou de l'iridium, comme on l'a vérifié pour l'or de la Californie : il est souvent en grains, plus ou moins fins, disséminés dans des sables : ces grains ont quelquefois un volume d'un poids considérable : on les nomme alors *pépites* : on en a trouvé qui pesaient jusqu'à 36 à 40 kilogrammes. L'Europe est un des pays les plus mal partagés de ce côté : c'est en Hongrie que sont les principales mines de ce métal. On le trouve presque toujours dans des roches quartzeuses; très-souvent, et suivant Gahn toujours, les

Digitized by Google

pyrites en contiennent. On le rencontre quelquefois en cristaux très-nets : ce sont des octaèdres réguliers, plus ou moins modifiés par des troncatures sur les angles plans ou solides.

L'or que l'on trouve dans le commerce n'est que rarement d'une grande pureté : il contient presque toujours de l'argent et du cuivre. L'or pur est d'un beau jaune : c'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux ; par le battage on le réduit facilement en feuilles qui ont une épaisseur de $\frac{1}{1000}$ de millimètre, et laissent passer la lumière qui paraît verte ; 1 centigramme de ce métal peut donner un fil d'une longueur de $32\frac{1}{2}$ mètres : sa ténacité est assez grande ; d'après Sickingen, un fil d'or de $\frac{2}{5}$ de millimètre de diamètre supporte un poids d'environ 8 kilogrammes sans se rompre. La densité de l'or varie de 19,5 à 19,65, selon qu'il a été plus ou moins écroui ; sa chaleur spécifique est 0,0324, selon M. Regnault : il fond à une température de près de 1200° du thermomètre à air ; à cette température il n'est que peu volatil ; mais, en chauffant plus fortement, il se réduit assez sensiblement en vapeur pour qu'une lame d'argent maintenue quelques instants au-dessus se trouve dorée. La décharge d'une forte batterie électrique à travers un fil d'or très-fin, le réduit instantanément en vapeur. Un globule d'or, placé entre les cônes de charbon d'une forte pile électrique, s'évapore rapidement, et avec une sorte d'ébullition. L'or est de tous les métaux celui qui se contracte le plus en se solidifiant.

Pour avoir de l'or pur, on dissout l'or du commerce dans l'eau régale, qui ne doit pas contenir un excès d'acide nitrique. On évapore la dissolution à siccité sur un bain de sable en ménageant la chaleur : on chasse ainsi l'excès d'acide, et l'on reprend par l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ; puis on y verse une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dont on met un excès pour être certain de précipiter entièrement l'or. Dans cette réaction le chlorure d'or abandonne son chlore à une partie du fer qui passe à l'état de sesquichlorure ; l'oxygène de l'oxyde changé en chlorure se reporte sur le protoxyde non chloruré pour le faire passer à l'état de sesquioxyde ; cette réaction est représentée par l'équation suivante :

$$Au^2 Cl^3 + 6FeO, SO^3 = 2\,Au + Fe^2 Cl^3 + 2\,(Fe^2O^3, 3SO^3).$$

Le sesquichlorure et le sulfate de sesquioxyde de fer restent en dissolution sans se décomposer, par suite de l'addition de l'acide chlorhydrique, qui n'intervient que comme dissolvant. La réaction du

Digitized by Google

sulfate de fer est si complète et si énergique, comme réductif, qu'elle est sensible même sur une dissolution qui ne contient que $\frac{1}{64000}$ de son poids d'or à l'état de chlorure. Dans ce cas, la précipitation n'est pas immédiate; la dissolution prend une teinte bleuâtre par réfraction, rouge-jaunâtre par réflexion; mais, après un certain temps, l'or se dépose peu à peu; et la dissolution ne conserve qu'une couleur légèrement ocreuse, due à la présence du sel de sesquioxyde de fer qui s'est produit.

Lorsque la précipitation est achevée, on décante la liqueur; on fait digérer le dépôt pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique; puis on lave par décantation avec de l'eau acidulée par le même acide, et enfin avec de l'eau pure. L'or divisé, obtenu de cette manière, a une couleur brun-rougeâtre; il sert pour la dorure sur la porcelaine, la faïence et le verre. Cet or prend la belle couleur jaune qui caractérise ce métal, lorsqu'on le chauffe au rouge sombre. Cette couleur n'est pas réellement celle de l'or. M. Bénédict Prévot dit que la couleur que l'on aperçoit après 14 réflexions est d'un rouge-orangé foncé, et qu'en multipliant d'avantage les réflexions elle ne change plus; d'où il a conclu que la véritable couleur de ce métal était le rouge; par des expériences semblables sur d'autres métaux, il a trouvé que la couleur de l'argent était le jaune, celle du cuivre le pourpre, celle du fer le bleu, etc.

Nous avons dit en commençant que l'or natif n'était jamais pur. Nous allons donner un tableau de la composition de quelques échantillons de diverses contrées :

ANCIEN CONTINENT.

MÉTAUX.	OR DE SIBÉRIE.				TRANSYLVANIE.	
	Schabrawski.	Schaltaush.	Kualinski.	Pétrow-Pawlowsk.	Saint-Barburu.	Vérospatak.
Or.....	989,6	950	919	865	851	613
Argent....	1,6	48	80	132	147	387
Cuivre....	3,5					
Fer.....	0,5	2	1	3	2	
Perte.....	4,8					
	1000,0	1000	1000	1000	1000	1000

Digitized by Google

AMÉRIQUE MÉRIDIONALE.

MÉTAUX.	LLANO.	TRINIDAD.	MARMATO.	SANTA-ROSA.
Or.....	885,8	824	724,5	649,3
Argent...	114,2	176	265,5	350,7
	1000,0	1000	1000,0	1000,0

Ainsi, comme on le voit, l'argent accompagne toujours l'or natif, et l'argent natif contient aussi souvent de l'or : ce sont même quelquefois des alliages à proportions définies. Un échantillon provenant de Schlangenberg contenait :

Or.	280
Argent.	720

Ces métaux se trouvent ici en proportions inverses de celles que l'on rencontre habituellement.

Les usages ordinaires de l'or sont assez connus pour qu'il soit inutile d'en parler; ils sont en général fondés sur son inaltérabilité à l'air. Mais il est facilement attaqué par le chlore, le brome; l'iode n'agit que quand il est en dissolution dans l'acide iodhydrique; le phosphore et l'arsenic se combinent aussi directement avec lui, seulement à l'aide de la chaleur. La plupart des acides ne le dissolvent pas; cependant l'acide nitrique fumant et l'acide hyponitrique l'attaquent faiblement; l'acide sélénique le dissout en se transformant en acide sélénieux; les acides chlorhydrique et sulfurique sont sans action sur lui : son principal dissolvant est l'eau régale, qui agit par le chlore qu'elle dégage. Les mélanges d'acide nitrique et d'acides bromhydrique et iodhydrique le dissolvent aussi facilement. Nous avons cité l'emploi de l'or divisé pour la dorure sur porcelaine, etc. L'or en coquilles, dont on se sert quelquefois en peinture, s'obtient en broyant les feuilles d'or battu sur une pierre avec une molette, en le mélangeant avec du miel pour le réunir et favoriser l'opération. Lorsque la division est opérée, on traite par l'eau chaude pour dissoudre le miel; l'or reste alors en poudre impalpable : on le place alors dans des coquilles de moules, en l'humectant avec une faible dissolution de gomme qui le fait adhérer.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE.

On ne connaît que deux combinaisons de l'or avec l'oxygène; elles

Digitized by Google

ne sont basiques ni l'une ni l'autre ; la première est un sous-oxyde dont la formule est Au^2O, et l'autre un sesquioxyde Au^2O^3, qui est un véritable acide.

SOUS-OXYDE D'OR, Au^2O = 204,4 ou 3455,6.

Cet oxyde paraît vert par réfraction et violet par réflexion ; il est très-peu stable ; la lumière, une faible chaleur, le transforment en or métalique et en sesquioxyde ; l'acide chlorhydrique le transforme en sesquichlorure et or métallique, les dissolutions de potasse ou de soude agissent de même ; il est très-difficile de l'obtenir pur : on le prépare en traitant le sous-chlorure par une dissolution étendue de potasse ou de soude caustique. Il est composé de :

Or.	96,09
Oxygène. . .	3,91
	100,00

SESQUIOXYDE D'OR ou ACIDE AURIQUE, Au^2O^3 = 220,4 ou 5655,6.

Le sesquioxyde d'or est brun-noirâtre quand il est anhydre, jaune quand il est hydraté. Cet hydrate perd son eau à une température peu élevée ; à + 100°, il se décompose en partie : la lumière solaire le réduit promptement ; à + 250°, il est complétement réduit : les corps désoxydants, la plupart des acides organiques, l'alcool, le réduisent aussi. Quelques acides le dissolvent ; l'acide nitrique, l'acide sulfurique et même l'acide acétique le dissolvent en petite quantité : ces dissolutions ne sont pas considérées comme des sels, mais simplement comme dissolutions d'un acide dans un autre. Cette opinion, quoique généralement admise, n'est cependant pas certaine ; et l'on considère le produit de la dissolution de l'or par l'acide sélénique comme un sélénite. On se fonde en partie sur ce que ces dissolutions sont détruites par l'addition de l'eau ; mais les sels de sesquioxyde de fer neutres, beaucoup de sels de mercure, etc., sont décomposés de même, au moins partiellement. Cependant le fait principal sur lequel on se fonde, c'est que ces combinaisons ne sont pas à proportions définies ; si en tout cas ce sont des sels, ils sont très-peu stables : cet oxyde se dissout facilement à froid dans les

Digitized by Google

dissolutions de potasse et de soude caustique, surtout quand il est à l'état d'hydrate, et produit ainsi de véritables *aurates* dont les dissolutions sont incolores, et deviennent jaunes quand on y ajoute de l'acide chlorhydrique.

Les chlorures alcalins ou alcalinoterreux le dissolvent par l'ébullition, la dissolution se colore par suite de la formation de chlorure d'or et d'aurate alcalin : les dissolutions ont une réaction alcaline. Les cyanures alcalins se dissolvent aussi en produisant des combinaisons semblables. L'oxyde d'or, ajouté à du borax fondu, lui donne une belle couleur jaune.

On peut préparer le sesquioxyde d'or par plusieurs procédés; le plus certain consiste à traiter à chaud le sesquichlorure d'or par un petit excès de magnésie; il se forme alors du chlorure de magnésium soluble et de l'aurate de magnésie, qui, étant à peine soluble, se dépose en grande partie avec l'excès de magnésie; on décante la dissolution, et l'on fait bouillir l'aurate avec l'acide nitrique qui dissout la magnésie et laisse l'acide aurique à l'état d'hydrate si l'acide nitrique est étendu d'eau, et anhydre s'il est concentré. On peut aussi précipiter cet oxyde par les carbonates alcalins et porter la liqueur à l'ébullition : on doit mettre un peu moins de carbonate qu'il n'en faut pour précipiter entièrement l'oxyde; si l'on en a mis un excès pour précipiter le tout, il faut ajouter alors un peu d'acide acétique pour décomposer l'aurate alcalin produit. Le précipité retient toujours sans cela un peu d'alcali; après l'avoir lavé, on le fait chauffer avec un peu d'acide nitrique faible. L'hydrate ne doit être séché qu'à une très-douce chaleur et à l'abri de la lumière. Cet oxyde est composé de :

Or.	89,12
Oxygène.	10,88
	100,00

OR FULMINANT.

On ne doit pas chercher à obtenir le sesquioxyde d'or par l'ammoniaque : le précipité que l'on obtient dans ce cas est un précipité jaune qui est un mélange d'oxyde d'or, d'ammoniaque et de chlore, détonant à +200°. L'analyse de ce corps a donné à M. Dumas.

Or.	73,0
Chlore.	4,5
Ammoniaque, oxygène et eau.	22,5
	100,0

Digitized by Google

Ces proportions, qui ne sont pas en rapports définis, sont d'ailleurs variables selon que l'on fait agir une plus ou moins grande quantité d'ammoniaque. On enlève le chlore à ce mélange en le faisant digérer avec un mélange de potasse et d'ammoniaque caustiques : la matière devient d'un jaune brun lorsqu'elle a été lavée ; elle prend une nuance violacée par la dessiccation, qu'il faut opérer à une très-douce chaleur, ou mieux dans le vide sec. Ce produit détone avec une violence extrême à + 100° ; l'effet est si instantané que, si l'on opère sur une lame mince de cuivre, elle est percée, et l'on ne doit agir que sur une très-petite quantité : il détone de même par le choc du marteau, par le contact de l'acide chlorhydrique, et même quelquefois spontanément : c'est pourquoi l'on ne doit jamais en conserver. Lorsqu'on le mêle intimement avec 30 parties de sulfate de potasse, on peut le décomposer par la chaleur, sans détonation. Le produit précédent, beaucoup moins fulminant, se trouve dans le même cas lorsqu'on le mêle seulement avec 12 parties de ce sel. M. Dumas, qui en a fait l'analyse, l'a trouvé composé de :

Or.	76,1
Nitrogène. . . .	9,0
Eau.	14,9
	100,0

Ces nombres peuvent se grouper de deux manières : 1° en considérant le corps comme composé de sesquioxyde, d'ammoniaque et d'eau : on arrive à la formule $Au^2 O^3 + 2 NH^3 + HO$; ou comme une combinaison de nitrure d'or, d'ammoniaque et d'eau, ce qui donne pour formule $Au^2 N + NH^3 + 4HO$. M. Dumas adopte de préférence cette dernière hypothèse, qui semble plus probable d'après les propriétés des nitrures.

CARACTÈRES DES COMBINAISONS SALINES D'OR.

AURATES.

Les dissolutions des aurates sont incolores : lorsqu'on y ajoute des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, elles se colorent sans se troubler; les oxacides y produisent un précipité violet, et qui est presque noir s'ils sont concentrés; le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique, en précipitent l'or à l'état métallique : ceux de potasse, soude et baryte sont très-solubles ; les autres le sont beaucoup moins ; celui de magnésie est à peine soluble dans l'eau

Digitized by Google

pître; il se dissout, au contraire, facilement quand elle contient du chlorure de magnésium en dissolution. Il est probable que, dans ce cas, il se forme un peu de chlorure double d'or et de magnésium.

L'aurate de potasse est employé pour la dorure au trempé; celui de magnésie, pour obtenir le sesquioxyde d'or; mais on connaît une combinaison que quelques chimistes considèrent comme un aurate d'oxyde d'étain; elle offre un assez grand intérêt, et on la nomme *pourpre de Cassius*.

POURPRE DE CASSIUS.

Ce composé a reçu son nom de Cassius, qui le découvrit à Leyde en 1683 : ses caractères extérieurs varient comme sa composition, qui change selon la proportion et la composition des chlorures que l'on fait agir, et même selon leur état de concentration. On n'est pas d'accord même sur la nature de la combinaison. Sa couleur est d'autant plus claire, selon Oberkampf, que les dissolutions sont plus étendues, la couleur est plus violette quand le chlorure d'étain domine, et plus rose quand c'est le chlorure d'or qui est plus abondant.

Le pourpre de Cassius contient toujours de l'eau de combinaison. Lorsqu'il est desséché, il est d'une nuance plus claire que quand il est humide; quand on le calcine, il perd l'eau de combinaison sans se décomposer sensiblement, et il conserve sa couleur : en traitant le pourpre hydraté par l'acide chlorhydrique, on dissout l'étain à l'état de bichlorure; il reste de l'or métallique. Quand on traite le pourpre calciné par l'eau régale, on dissout l'or; il reste de l'acide stannique. Lorsqu'il est humide, il se dissout facilement dans l'ammoniaque : cette dissolution est transparente et d'un beau rouge pourpre; conservée longtemps à l'abri de la lumière, elle laisse déposer peu à peu le pourpre sous forme gélatineuse; il y a cependant toujours une petite proportion d'or réduite à l'état métallique; exposée à la lumière solaire, elle abandonne l'or à l'état métallique : la dissolution devient incolore; l'acide stannique reste en dissolution dans l'ammoniaque; la dissolution ammoniacale de pourpre chauffée au bain-marie, dans un flacon bouché, à une température de + 70°, laisse déposer le pourpre qui ne peut plus s'y redissoudre, tandis que celui qui se dépose spontanément, ce qui demande plusieurs semaines, se redissout par la simple agitation : par l'évapo-

Digitized by Google

ration de la dissolution à une douce chaleur, la liqueur se prend en gelée; et, quoiqu'il n'ait éprouvé aucune altération apparente, il ne peut plus se dissoudre dans l'ammoniaque. La potasse ni la soude caustique ne peuvent dissoudre le pourpre de Cassius.

Ce corps est fabriqué en assez grande quantité; il sert à faire le verre rouge; et dans la peinture sur porcelaine et sur émail, on s'en sert pour obtenir des couleurs rose, rouge-rose, etc.

La préparation de ce produit a longtemps été faite au hasard. On savait que le bichlorure d'étain ne précipitait pas le chlorure d'or, et que le protochlorure le précipitait; mais, en employant le protochlorure pur, le produit que l'on obtient est brun et n'est pas le pourpre; de là était née une série de recettes qui, non raisonnées, donnaient des produits très-variables dans leur nuance et leur composition. Buisson approcha le premier de la véritable manière de l'obtenir : il dissolvait 1 partie d'étain dans l'acide chlorhydrique et 2 parties de même métal dans l'eau régale, puis les deux dissolutions, concentrées séparément pour éliminer l'excès d'acide. On pouvait produire ainsi un mélange de 1 équivalent de protochlorure et 2 de bichlorure de ce métal : d'une autre part, il dissolvait 7 grammes d'or dans un mélange de 1 d'acide nitrique et 6 d'acide chlorhydrique, qu'il n'ajoutait que par parties successives jusqu'à ce que tout l'or fût dissous sans qu'il y eût un excès d'eau régale; alors cette dissolution était étendue avec 3 $\frac{1}{2}$ litres d'eau; il versait dans cette liqueur le bichlorure d'étain; et, après avoir agité pour opérer le mélange, il ajoutait le protochlorure goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité eût la nuance la plus convenable; car, si l'on met un excès de protochlorure, le dépôt est brun; si on laisse un excès de bichlorure, le dépôt est violet.

Dès que le pourpre obtenu est arrivé à la nuance que l'on veut avoir, on le laisse déposer; on décante, et on le lave rapidement pour éviter son altération.

On avait observé que le protochlorure d'étain, qui, pur, donne un précipité brun, donne du pourpre quand il a été quelque temps exposé à l'air, et qu'on le fait agir sur le chlorure d'or neutre; et que, pur, il en donnait encore lorsque le chlorure d'or contenait un excès d'eau régale. Dans le premier cas, le protochlorure d'étain n'était plus qu'un mélange de proto et de bichlorure; dans le second, l'excès d'eau régale du chlorure d'or faisait passer immédiatement une partie du protochlorure d'étain à l'état de bichlorure.

M. Fuchs, en résumant ces faits, trouva que, pour obtenir le pour-

Digitized by Google

pre de Cassius constamment beau, il fallait employer le sesquichlorure d'étain, qui s'obtient en dissolvant le sesquioxyde de ce métal dans l'acide chlorhydrique : il est évident que, pour réussir, il est nécessaire que le chlorure d'or ne contienne pas d'eau régale et surtout d'acide nitrique, en excès : pour en être certain, il est bon, après l'avoir concentré, d'y ajouter de l'acide chlorhydrique et de chauffer de nouveau presque à siccité : autrement l'eau régale ferait passer le sesquichlorure d'étain, au moins en partie, à l'état de bichlorure. On arrive au même résultat en dissolvant 1 partie d'étain dans de l'acide chlorhydrique et 1 autre partie d'étain dans un excès d'eau régale contenant de l'acide chlorhydrique en excès ; la première dissolution est concentrée dans une cornue pour éliminer l'excès d'acide, sans le contact de l'air ; la seconde est concentrée de même dans une capsule ; on la dissout alors dans l'eau ; on l'introduit dans la cornue contenant le protochlorure pour les concentrer ensemble à l'abri de l'air. Ce produit a la même constitution que le sesquichlorure obtenu par le procédé de M. Fuchs, et se comporte de même avec la dissolution de chlorure d'or neutre $SnCl + SnCl^2 = Sn^2Cl^3$.

On obtient aussi un beau pourpre en dissolvant 1 partie d'or dans 5 d'une eau régale formée avec 1 d'acide nitrique et 4 d'acide chlorhydrique ; on chauffe au bain-marie pour chasser l'excès d'acide ; ensuite on dissout le chlorure d'or dans 40 parties d'eau ; puis on y introduit quelques grains d'étain pur autour desquels se dépose le pourpre de Cassius. Enfin, en traitant par l'acide nitrique un alliage de 2 parties d'or, 1 d'étain et 10 d'argent, on dissout l'argent seulement ; il reste du pourpre d'une belle couleur : on peut faire varier sa nuance en changeant la proportion d'étain, le pourpre de Cassius pouvant se mêler avec des quantités plus ou moins grandes d'acide stannique. Ce procédé permet ainsi d'obtenir des produits qui donnent de belles couleurs de différentes nuances sur la porcelaine.

Le pourpre que l'on peut considérer comme pur peut-être représenté par la formule $2Au + 3SnO^2 + 4HO$; mais, comme il est soluble dans l'ammoniaque, et que par la trituration avec du mercure on ne dissout pas d'or, cette constitution n'est pas probable : aussi admet-on un autre groupement des éléments de ce corps sous la formule $Au^2O, SnO^2 + Sn^2O^3 + 4HO$. Les analyses suivantes montreront les différences de composition que présentent les pourpres de diverses couleurs :

Digitized by Google

	Pourpre de Buisson.
Or.	28,5
Acide stannique. . . .	65,9
Chlore.	5,2
Perte.	0,4
	100,0

Oberkampf a trouvé les nombres suivants :

	Pourpre violet.	Pourpre clair.
Or.	39,8	89,5
Acide stannique. .	60,2	20,5
	100,0	100,0

Berzélius, dans un pourpre d'une belle couleur, a trouvé :

Or.	28,35
Acide stannique.	64,00
Eau.	7,65
	100,00

Nous avons dit que les acides ne formaient pas en général de combinaison avec les oxydes d'or, et que cependant l'acide sélénique dissolvait le métal en se transformant en acide sélénieux; l'acide iodique le dissout également : ces combinaisons n'ont pas été examinées. On ne peut donc parler que des combinaisons de ce métal avec les corps halogènes, et, comme on le verra plus loin avec les sulfosels que produit l'or, dont le sesquisulfure est un sulfacide énergique ; on connaît à peine les combinaisons correspondant au sous-oxyde.

Les sels haloïdes d'or ont une couleur pourpre qui les caractérise assez bien quand ils sont cristallisés ou en dissolutions très-concentrées: les dissolutions étendues sont jaunes plus ou moins rougeâtres ; ce qui dépend de la proportion d'eau; l'or en est précipité à l'état métallique par l'hydrogène, le carbone, le phosphore, le nitrogène, le bioxyde de nitrogène, les acides hyponitrique, sulfureux, phosphoreux, par les sulfites, phosphites ; l'acide sulfhydrique en précipite l'or à l'état de sulfure; les hydrosulfates alcalins de même; le précipité est soluble dans un excès de réactif. Le protosulfate de fer en précipite l'or en poudre brune, qui prend la couleur et l'éclat de ce métal sous le brunissoir et par l'action de la chaleur ; ce réactif rend sensible la plus faible quantité d'or qui se trouve dans une dissolution; le protochlorure d'étain y produit un précipité brun ou pourpre :

Digitized by Google

les dissolutions chauffées avec de l'acide oxalique laissent déposer l'or avec son brillant métallique ; les sels de sous-oxyde de mercure le précipitent aussi, à l'état métallique ; il est mêlé dans ce cas avec du sous-chlorure de mercure ou calomel. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité vert ; le ferricyanure est sans action : ils tachent la peau en violet. La dissolution de noix de galle précipite également l'or à l'état métallique ; la liqueur devient d'abord verte, mais à mesure que le précipité se forme elle se décolore.

SOUS-CHLORURE D'OR, $Au^2 Cl = 231,9$ ou 2898,8.

Le sous-chlorure d'or est amorphe, blanc, légèrement jaunâtre ou verdâtre ; il est insoluble dans l'eau, à moins qu'il ne contienne un peu de sesquichlorure. Dans ce cas, le liquide se colore en jaune clair, et dans la masse on aperçoit de petits cristaux brillants de la même couleur ; l'eau, en quantité un peu considérable, le décompose à chaud ou à la lumière en produisant de l'or métallique et du sesquichlorure. On l'obtient en évaporant à siccité le sesquichlorure, au bain de sable et continuant de chauffer sans dépasser la température de +220° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Pour le purifier, on le lave à l'eau froide et à l'abri de la lumière, pour entraîner le sesquichlorure non décomposé. Il est composé de :

Or.	64,69
Chlore.	35,31
	100,00

SESQUICHLORURE D'OR, $Au^2 Cl^3 = 305,0$ ou 3785,2.

Ce chlorure est très-soluble dans l'eau ; il est soluble dans l'éther ; on ne peut l'obtenir certainement qu'en traitant le sous-chlorure par l'eau : lorsqu'il est très-concentré à chaud, la dissolution refroidie se prend en masse cristalline d'un rouge très-foncé, qui attire l'humidité de l'air ; lorsqu'on fait passer un courant de gaz hydrogène pur à travers sa dissolution, elle passe du jaune au rouge, puis au pourpre. Selon Berzélius, il se forme probablement dans ce cas un chlorure intermédiaire de même composition qu'un oxyde dont ce chimiste admettait l'existence dans le pourpre de Cassius et

Digitized by Google

auquel il supposait la formule AuO; de sorte que ce chlorure serait représenté par Au Cl. En évaporant la dissolution à chaud, elle abandonne de l'or métallique; il reste du sesquichlorure acide en dissolution. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de chlorure d'or avec un acide organique, excepté l'acide acétique, ou mieux avec un sel alcalin formé par ces acides, l'or est précipité à l'état métallique; il se dégage en même temps de l'acide carbonique : cette expérience réussit complétement avec l'oxalate de potasse. Le chlorure d'or forme une combinaison définie avec l'acide chlorhydrique : c'est elle qui forme les cristaux que l'on obtient d'une dissolution concentrée d'or dans l'eau régale ; ces cristaux sont des aiguilles jaunes dont la formule est Au^2Cl^3, HCl, c'est-à-dire que c'est un chlorhydrate de sesquichlorure d'or.

On prépare le sesquichlorure d'or en traitant l'or par l'eau régale. Si l'on veut avoir le chlorure neutre, il faut évaporer la dissolution avec précaution et à une douce chaleur, jusqu'à ce que la masse cristalline ait pris une couleur rouge rubis; il faut alors retirer la capsule du bain de sable sur lequel on la chauffe, car le chlorure se décompose dès que l'acide chlorhydrique est entièrement chassé. On se sert quelquefois du chlorure d'or en médecine : jadis on se servait de sa dissolution dans l'éther, sous le nom d'*or potable*. Le docteur Récamier l'employait comme caustique dans le traitement des maladies scrofuleuses. On dissout :

Or.	3 décigrammes
dans Eau régale.	32 grammes ;

on trempe un pinceau de charpie dans cette dissolution, pour passer sur la partie malade; l'escarre tombe au bout de quelques jours.

On se sert de la dissolution de ce chlorure dans l'éther pour damasquiner superficiellement le fer et l'acier : cette dorure a du brillant, mais elle est peu solide. Le chlorure neutre est composé de :

Or.	64,86
Chlore.	35,14.
	100,00

Ces deux chlorures d'or produisent des chlorures doubles; ceux que donne le sous-chlorure avec le potassium et le sodium ne peuvent s'obtenir qu'en traitant le sesquichlorure par l'hyposulfite alcalin correspondant. Le chlorure d'or perd une moitié de son chlore : il se forme du chlorure alcalin; et du sulfate remplace l'hyposulfite non décomposé par le chlore : ils sont peu importants.

Digitized by Google

Ceux que forme le sesquichlorure d'or offrent beaucoup plus d'intérêt, ce chlorure se comportant comme un acide par rapport aux chlorures avec lesquels il se combine : on les nomme aussi *chloro-aurates;* ils se produisent toutes les fois que l'on mêle le sesquichlorure d'or avec un chlorure qui soit relativement positif : presque tous sont susceptibles de cristalliser, le chlorure double d'or et de potassium, en prismes droits ou en tables hexagonales contenant 5 équivalents ou 10,59 pour 100 d'eau : leur formule est $KCl + Au^2Cl^3 + 5\,HO$: ils sont efflorescents. On leur fait perdre entièrement l'eau par la calcination sans qu'ils se décomposent; mais, si l'on fond le sel anhydre, une partie du chlore se dégage sans que l'or soit réduit à l'état métallique. Le chlorure de ce métal est seulement ramené à l'état de sous-chlorure, qui reste combiné avec le chlorure alcalin. Le chlorure double d'or et de sodium a la même composition; mais les cristaux ne contiennent que 4 équivalents ou 9 pour 100 d'eau; ce sont des prismes à 4 pans, non efflorescents, dont la formule est $NaCl + Au^2Cl^3 + 4\,HO$. Le chlorure double d'or et de sodium est employé, en médecine, pour frictions sur les gencives; on en fait un sirop, des tablettes et une pommade. Pour le préparer dans les pharmacies, on dissout 10 parties d'or dans un mélange de 30 parties d'acide chlorhydrique à 22° et de 10 d'acide nitrique à 35°. Lorsque la dissolution est opérée et que l'on a chassé l'excès d'acide, on y ajoute 3 parties de chlorure de sodium pur. Pour faire le sirop, on prend :

Chlorure double.	5 centigrames.
Sirop simple.	200 grammes.

TABLETTES.

Chlorure double..	5 centigrames.
Sucre.	60 grammes.

Mucilage de gomme adragante en quantité suffisante : on en fait 100 tablettes.

POMMADE DE NIEL.

Chlorure double..	1 gramme.
Axonge..	30 id.

Avec le chlorure d'ammonium on obtient une combinaison semblable dont les cristaux sont des prismes aciculaires transparents,

Digitized by Google

qui deviennent opaques à l'air et contiennent 2 équivalents ou 4,71 pour 100 d'eau : leur formule est $NH^4Cl + Au^2 Cl^3 + 2 HO$. Les autres chlorures doubles n'ont pas la même importance.

SESQUIBROMURE D'OR, $Au^2 B^3 = 431$ ou 5390,5.

On ne connaît pas le sous-bromure d'or : on obtient le sesquibromure en traitant l'or par un mélange d'acides bromhydrique et nitrique; la dissolution évaporée se prend en masse cristalline d'un rouge foncé. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau : c'est une combinaison de sesquibromure et d'acide bromhydrique : il se combine avec les bromures alcalins; ces bromures doubles cristallisent en prismes rouges qui contiennent de l'eau de cristallisation c'est un bromhydrate de sesquibromure. Le bromure neutre est composé de :

Or.	45,5
Brome.	54,5
	100,0

SOUS-IODURE D'OR, $Au^2 I = 321,7$ ou 4,033,8.

Le sous-iodure d'or est pulvérulent, vert-clair; il se décompose à + 400°; il ne reste que l'or métallique, l'iode se volatilise; il n'est pas soluble : le meilleur procédé pour le préparer consiste à traiter à froid le sous-chlorure par l'iodure de potassium dont il ne faut pas mettre un excès. On peut aussi le préparer en traitant une dissolution un peu concentrée de sesquichloruré d'or par de l'iodure d'ammonium que l'on ne met que par petites portions jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on ajoute à la liqueur la moitié de son volume d'alcool et l'on filtre. Le précipité est coloré en noir par de l'iode libre que l'on enlève en le traitant à plusieurs reprises par de l'alcool. Il est composé de :

Or.	61,05
Iode.	38,95
	100,00

Digitized by Google

SESQUIIODURE D'OR, Au^2I^3 = 572,3 ou 7,190,2.

Cette combinaison est une poudre d'un vert foncé, insoluble dans l'eau; par la chaleur, il perd une partie de l'iode et se transforme en sous-iodure; il est soluble dans l'acide iodhydrique, et forme ainsi un produit analogue au chlorhydrate de chlorure et au bromhydrate de bromure d'or. Cet iodhydrate donne par la concentration de sa dissolution des cristaux presque noirs, contenant probablement de l'iode libre qui s'évapore par l'exposition à l'air; ils deviennent alors d'un rouge pourpre. On prépare cet iodure en versant peu à peu une dissolution de chlorure d'or neutre dans une dissolution étendue d'iodure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui se forme laisse la liqueur incolore : dans le premier moment il se forme un iodure double qui est coloré et qui est détruit successivement par l'addition du chlorure d'or. Il forme avec les iodures alcalins, comme on le voit, des combinaisons; elles sont constituées comme celles que produisent le chlorure et le bromure : celui que donne l'iodure de potassium cristallise difficilement en aiguilles anhydres d'un jaune d'or : sa formule est donc $KI + Au^2I^3$. Ceux qui sont formés par les iodures de sodium et d'ammonium cristallisent en prismes à 4 pans, noirs et brillants : ils sont déliquescents ; leurs formules sont $NaI + Au^2I^3$ et $NH^4I + Au^2I^3$. L'iodure neutre d'or est composé de :

Or.	34,32
Iode.	65,68
	100,00

SOUS-CYANURE D'OR, Au^2Cy = 222,4 ou 2,780,6.

Le sous-cyanure d'or est une poudre cristalline jaune, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; les acides les plus énergiques, l'acide sulfhydrique lui-même, ne peuvent le décomposer; la lumière solaire est sans action sur lui; la chaleur le décompose ; il se dégage du cyanogène, il reste de l'or métallique : il forme des combinaisons avec les cyanures alcalins. On ne peut le préparer directement, mais seulement en décomposant une dissolution de sous-cyanure double d'or et de potassium par l'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur au bain-marie : il se dégage bientôt de l'acide cyanhy-

Digitized by Google

drique; puis il se dépose de petits cristaux jaunes; et l'on continue à évaporer jusqu'à siccité. Le résidu est un mélange de sous-cyanure d'or et de chlorure de potassium. On traite par l'eau qui dissout le chlorure : on opère à l'abri de la lumière, qui pendant cette opération le colorerait en vert. Il est composé de :

Or.	88,31
Cyanogène.	11,69
	100,00

Les combinaisons du sous-cyanure d'or avec les autres cyanures ont composées d'équivalents égaux : celui que produit le cyanure de potassium a pour formule KCy, Au^2Cy; c'est le seul qui soit important : on l'obtient en traitant l'or fulminant dissous dans l'ammoniaque par une dissolution chaude de cyanure de potassium pur. Lorsque les dissolutions sont un peu concentrées, le cyanure double cristallise par le refroidissement en prismes incolores ; il faut les dissoudre de nouveau après avoir décanté l'eau-mère pour les purifier par une nouvelle cristallisation; 100 parties d'eau en dissolvent 14,3 à la température ordinaire, et 28,5 à celle de l'ébullition : il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Ce sel, traité par une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque, donne le cyanure double d'ammonium; le sulfate de potasse qui se forme se dépose; le nouveau cyanure double, qui est très-soluble, reste en dissolution. Il cristallise difficilement en aiguilles déliées par l'évaporation spontanée : ces cristaux sont anhydres; leur formule est $NH^4Cy + Au^2Cy$. Il forme avec le cyanure de cuivre un sel double, jaune verdâtre, et avec le cyanure d'argent un sel blanc.

SESQUICYANURE D'OR, $Au^2Cy^3 = 274,4$ ou 3,430,6.

Le sesquicyanure d'or est soluble dans l'eau; il cristallise en lames qui contiennent 6 équivalents ou 16,26 pour 100 d'eau. Ces cristaux ne sont pas hygrométriques; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils fondent à + 50° dans leur eau de cristallisation; puis ils dégagent de l'acide cyanhydrique; à une température un peu élevée, le cyanogène se dégage et se décompose en partie; il reste du paracyanure d'or, qui, chauffé au contact de l'air, laisse l'or métallique par suite de la combustion du paracyanogène. On le prépare en traitant la combinaison de sous-cyanure d'or et de cyanure d'ar-

Digitized by Google

gent par une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour transformer la presque totalité du cyanure d'argent en chlorure ; on laisse déposer le chlorure qui reste mêlé avec la portion de cyanure double non décomposée ; on décante la liqueur claire, que l'on concentre dans le vide sec. On peut aussi l'obtenir au moyen du sel double formé par le sesquicyanure d'or et le cyanure de potassium, que l'on traite par l'acide hydrofluosilicique. Il est composé de :

Or.	71,57
Cyanogène.	28,43
	100,00

Le sesquicyanure d'or se combine avec les autres cyanures, principalement avec ceux des métaux alcalins ; celui qu'il forme avec le cyanure de potassium est employé en grande quantité pour la dorure hydroélectrique. Cette combinaison très-soluble donne des dissolutions incolores qui, par la concentration, produit des cristaux tabulaires également incolores, contenant 1 $\frac{1}{2}$ équivalent ou 3,78 pour 100 d'eau ; ils sont efflorescents ; si on les met dans le vide sec, ils perdent toute leur eau ; par une douce chaleur, ils se décomposent : une partie du cyanogène se dégage ; il reste le sel double de sous-cyanure d'or et de cyanure de potassium. Pour le préparer, on dissout 79 parties de sesquichlorure d'or neutre et sec dans l'eau distillée, et l'on y ajoute peu à peu la dissolution de 46 parties de cyanure de potassium. Sa formule est $(KCy + Au^2Cy^2)^3 + 3\ HO$.

Avec le cyanure d'ammonium il produit une combinaison semblable qui cristallise en tables contenant 2 équivalents ou 5,285 pour 100 d'eau : sa formule est $NH^4Cy + Au^2\ Cy^3 + 2HO$; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. A + 100° on en dégage entièrement l'eau ; le sel prend un aspect laiteux. On l'obtient en saturant d'acide aurique hydraté une dissolution de cyanure d'ammonium.

Le ferrocyanure de potassium, versé lentement dans une dissolution de sesquichlorure d'or, y produit un précipité jaunâtre qui est soluble dans un excès de ferrocyanure alcalin, et peut servir à la dorure hydroélectrique.

Digitized by Google

SULFOCYANURE D'OR, $Au^2 (CyS^2)^3 = 370,4$ ou 4630,6.

Le sulfocyanure d'or est couleur rouge-chair; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'ammoniaque et dans le sulfocyanure de potassium : on l'obtient par double décomposition.

AUROSULFITE DE POTASSE.

Lorsqu'on traite l'acide aurique humide par une dissolution de sulfite de potasse parfaitement neutre, on obtient une dissolution incolore qui peut être employée avec succès pour la dorure électrique. On n'est pas certain de la constitution de cette combinaison, que l'on nomme aussi sulfite double d'or et de potasse; mais il est plus probable que l'acide aurique s'empare de la moitié de la potasse du sel, qui doit être alors représenté par la formule $KO,2SO^2 + KO, Au^2O^3$.

SOUS-SULFURE D'OR, $Au^2 S = 212,4$ ou 2655,6.

Le sous-sulfure d'or est d'un brun noir tant qu'il est humide; quand il est sec, il paraît noir; si on le réduit en poudre, il n'est que brun : la chaleur le décompose; le soufre se dégage, l'or reste pur. On le prépare en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution bouillante de sesquichlorure d'or: le soufre se transforme en partie en acide sulfurique; il se forme de l'acide chlorhydrique, et le sous-sulfure d'or le précipite. Il est composé de :

Or.	92,46
Soufre.	7,54
	100,00

SESQUISULFURE D'OR, $Au^2 S^3$ 244,4 ou 3055,6.

Le sesquisulfure d'or est un sulfacide énergique qui produit des sulfosels avec toutes les sulfobases : il est d'un jaune foncé; sa couleur augmente d'intensité par la dessiccation; pour peu qu'on le chauffe, il abandonne du soufre : pour le préparer on traite à froid une dis-

Digitized by Google

solution de sesquichlorure d'or, étendue d'eau, par de l'acide sulfhydrique dissous, le sesquisulfure se dépose en flocons : il se dissout facilement dans les sulfures alcalins. Il est composé de :

Or.	80,36
Soufre.	19,64
	100,00

Ce sulfure se combine aussi cependant avec des sulfures qui sont de véritables sulfacides, tels qu'avec les sulfures d'arsenic AsS^3 et AsS^5, avec les sulfures de molybdène MoS^3 et MoS^4, enfin avec le sulfure de tungstène WS^2. Dans toutes ces combinaisons, pour 1 équivalent de sesquisulfure d'or il y en a 3 de l'autre sulfure, et le sulfure d'or se comporte comme une sulfobase. On applique quelquefois ce sulfure sur la couverte des poteries. Pendant la cuisson, il se décompose, et l'or mêlé à l'émail lui donne un éclat métallique avec un reflet rougeâtre particulier.

TELLURURE D'OR, Au^2Te^3.

Ce composé se trouve à Offen-Banya en Transylvanie; il est d'un gris d'acier, tendre mais aigre, quelquefois cristallisé en prismes rhomboïdaux, fusible au chalumeau, facilement attaquable par l'acide nitrique; Klaproth y a trouvé :

Or.	30
Argent.	10
Tellure.	60
	100

On trouve à Nagyag, en Transylvanie, un autre minerai dont l'analyse a donné pour composition au même chimiste :

Or.	26,75
Argent.	8,50
Plomb.	19,50
Soufre.	0,50
Tellure. . . .	44,65
	99,90

Ce minéral est blanc d'argent ou jaune de laiton, un peu ductile; il est attaqué par l'acide nitrique.

Enfin une autre variété qui est souvent cristallisée en tables

Digitized by Google

hexagonales, d'un gris de plomb foncé, tendre, tachant, et venant aussi de Nagyag, a donné à l'analyse les deux résultats suivants :

Or.	9,0	Or.	6,8
Argent. . .	0,5	Cuivre. . .	1,0
Plomb. . .	54,0	Plomb. . .	63,0
Cuivre. . .	1,3	Antimoine.	4,5
Tellure. . .	32,2	Tellure. . .	13,0
Soufre. . .	3,0	Soufre. . .	11,7
	100,0		100,0

PHOSPHURE D'OR.

Le phosphore se combine facilement avec l'or; ce phosphure est presque blanc; il est plus fusible que l'or : chauffé au contact de l'air, il se décompose, le phosphore brûle, il reste de l'or; mis en contact avec le sesquichlorure d'or, le phosphore se change en acide phosphorique; l'or des deux composés se sépare. On l'obtient au moyen d'un courant de gaz hydrogène phosphoré à travers une dissolution de sesquichlorure d'or. Pendant la première phase de la réaction, le phosphore du gaz se change en acide phosphorique, et l'or réduit se dépose en poudre; puis, quand la réduction est achevée, le phosphore du gaz se combine avec le métal, l'hydrogène se dégage : le phosphure est alors en masse noire; il ne devient blanc et d'un aspect métallique que par la fusion à l'abri du contact de l'air.

ARSENIURE D'OR.

L'or a une très-grande affinité pour l'arsenic; il suffit que des vapeurs arsenicales arrivent au contact de ce métal chauffé au rouge, pour que la combinaison s'opère; il rend l'or extrêmement cassant et en altère la couleur. 4 millièmes environ d'arsenic dans l'or forment un produit d'un aspect métallique gris. 1 millième d'arsenic rend l'or cassant. La couleur du métal n'est pas altérée.

ALLIAGES D'OR.

Le manganèse forme avec l'or un alliage gris-jaunâtre, d'un éclat métallique, cassant, qui est inaltérable à l'air à froid; mais, si on le chauffe au contact de l'air, le manganèse s'oxyde rapidement. Le fer forme un alliage blanc grisâtre, malléable, qu'on peut très-

Digitized by Google

bien laminer, et qui acquiert assez de dureté par la trempe pour que l'on puisse en faire des instruments tranchants. Le nickel et le cobalt produisent des alliages cassants. L'étain s'allie à l'or et n'altère pas beaucoup sa malléabilité quand il n'en contient pas plus de 90 millièmes. Le plomb et le bismuth, même dans une très-faible proportion, comme un peu plus de $\frac{1}{2}$ millième, rendent l'or cassant.

Le cuivre est de tous les métaux celui dont les alliages avec l'or ont le plus d'importance : ce sont ceux qui servent pour les monnaies, les médailles et la bijouterie. Ces titres ne sont pas les mêmes dans les divers pays; mais ils sont constants dans chacun d'eux : en France, le titre des monnaies d'or est le même que celui des monnaies d'argent, c'est-à-dire $\frac{900}{1000}$. Les médailles sont au titre de $\frac{916}{1000}$. Pour ces deux alliages on accorde une tolérance de $\frac{2}{1000}$ en dessus et en dessous. Pour la bijouterie on admet trois titres, qui sont $\frac{920}{1000}$ pour le premier, $\frac{840}{1000}$ pour le deuxième ils sont rarement employés: c'est le titre de $\frac{750}{1000}$ qui est généralement employé. On leur accorde enfin une tolérance de $\frac{3}{1000}$ en dessous; on n'en assigne pas en dessus : on est bien assuré que les fabricants évitent toujours ce défaut. Enfin, pour les soudures des bijoux on se sert de deux autres alliages dont l'un contient $\frac{1}{8}$ de cuivre ou environ $\frac{834}{1000}$ et qui est connu sous le nom d'*or rouge*, et un autre à 1 de cuivre, 1 d'argent et 4 d'or.

Le mercure s'unit facilement avec l'or, et forme un amalgame blanc qui est susceptible de cristalliser lorsqu'on le laisse refroidir lentement; par la décantation de la partie non encore solidifiée, on trouve l'amalgame cristallisé en prismes à 4 pans; lorsqu'on chauffe les amalgames d'or à une température élevée, le mercure se volatilise; et, lorsque l'or est fondu, il ne retient plus de traces de mercure. L'amalgame d'or et celui d'argent étaient exclusivement employés pour faire la dorure et l'argenture au feu. Quoique le procédé au moyen duquel on opère soit presque abandonné, nous le décrirons en traitant de ces deux opérations par voie hydro-électrique.

L'argent produit avec l'or plusieurs alliages; un d'eux se rencontre quelquefois dans certaines mines: nous l'avons cité en donnant la composition des minerais d'or; il est composé de 4 parties d'or et de 1 d'argent : les anciens lui donnaient le nom d'*electrum*.

SÉPARATION DE L'OR DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Les caractères des combinaisons de l'or, son insolubilité dans

Digitized by Google

l'acide nitrique, son inaltérabilité à chaud comme à froid au contact de l'air, suffisent pour montrer que la séparation de ce métal de tous ceux que nous avons étudiés jusqu'ici est très-facile. En effet, si tous les métaux qui sont alliés avec lui sont solubles dans l'acide nitrique, ce réactif suffit pour les séparer; s'ils ne le sont pas, et qu'il soit nécessaire de traiter par l'eau régale, qui dissoudra l'or en même temps que les autres métaux, en évaporant la dissolution contenant un excès d'acide chlorhydrique; car, ainsi que nous l'avons dit précédemment, il est nécessaire qu'il ne reste pas d'acide nitrique dans l'eau; puis, le redissolvant. On précipite l'or en y ajoutant une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, ou bien en faisant bouillir la liqueur avec de l'acide oxalique : on peut aussi le précipiter par l'acide sulfhydrique. Les sulfures des autres métaux qui ont pu être précipités n'étant pas décomposés par la chaleur, on les chauffe au rouge; puis on traite par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique; s'il n'y a pas d'argent, on laisse ainsi l'or métallique seul. Si les métaux forment des oxydes fusibles, quand on chauffe l'alliage au contact de l'air, la coupellation avec le plomb opère cette séparation.

L'essai des alliages d'or est fondé sur ce dernier caractère et sur l'insolubilité du métal dans l'acide nitrique. Lorsque l'alliage que l'on essaye ne contient que du cuivre, la coupellation suffit pour en déterminer le titre par le même procédé que l'on suit pour faire les essais d'argent. Mais on ne doit cependant jamais se contenter d'un essai semblable; car il est très-rare de trouver de l'or parfaitement exempt d'argent; et, comme ce métal reste dans le bouton, on le compterait comme or; ce qui serait une cause de perte proportionnée à la différence de prix des deux métaux, c'est-à-dire de 3300 à 222. La simple coupellation présente un autre inconvénient indépendant de la présence de l'argent. Il y a presque toujours une petite quantité de cuivre retenue par l'or, et elle peut s'élever à 3 millièmes; mais chaque millième représente une différence de plus de 3 francs par kilogramme; et, comme les lingots pèsent souvent de 10 à 15 kilogrammes, et même quelquefois plus, la perte pour l'acheteur serait de 90 à 135 francs. Si la température de la moufle est très-élevée, il ne reste pas de cuivre; mais une partie de l'or pénètre dans la coupelle : il n'y a qu'une très-faible perte par la volatilisation; mais la différence en moins peut s'élever à 3 millièmes, et la perte, dans ce cas est dans la même proportion.

Digitized by Google

On doit donc faire l'essai dans tous les cas dans l'hypothèse d'un alliage d'or, d'argent et de cuivre. On enlève le cuivre par la coupellation; puis il faut séparer l'argent au moyen de l'acide; mais on ne peut dissoudre tout l'argent que lorsque l'alliage en contient au moins 3 fois autant que d'or, cette proportion suffit, et, lorsque ce métal est dissous, l'or qui reste est encore assez cohérent pour ne pas se réduire en poudre; ce qui arriverait, si l'on augmentait la proportion d'argent. La préparation de cet alliage se nomme *inquartation*. L'opération par laquelle on enlève l'argent au moyen de l'acide nitrique se nomme *départ*. On voit, d'après ce qui vient d'être dit, qu'il est nécessaire de connaître, au moins à très-peu près, la quantité d'or que l'alliage qu'il s'agit d'essayer contient; ce qui peut se faire au moyen du touchau, que nous décrirons plus loin. Les alliages monétaires, etc., qui sont connus, n'ont pas besoin de cet essai préalable.

Pour opérer la coupellation de l'or allié au cuivre, il faut une proportion de plomb relativement plus grande que pour l'argent, l'or retenant plus fortement le cuivre : de même que pour les essais d'argent, passé un certain titre, on verra qu'il faut la même quantité de plomb, et elle est beaucoup plus considérable que pour le cuivre pur.

Titre de l'or.		Quantités de plomb nécessaires pour passer l'essai de ½ gramme d'alliage.	
1000	millièmes.	1	gramme.
900	*id.*	10	*id.*
800	*id.*	16	*id.*
700	*id.*	22	*id.*
600	*id.*	24	*id.*
500	*id.*	26	*id.*
400	*id.*		
300	*id.*	43	*id.*
200	*id.*		
100	*id.*		

Les essais d'or se faisant toujours seulement sur ½ gramme d'alliage, il faut prendre la moitié de ces quantités pour faire les essais.

Pour procéder à l'essai des monnaies d'or qui sont au titre de 900 millièmes le demi-gramme ou 500 milligrammes contenant 450 milligrammes d'or, on y ajoute 1 gramme 350 d'argent parfaitement pur, ne contenant pas la plus faible trace d'or et obtenu par la réduction du chlorure d'argent. Les médailles contenant

Digitized by Google

916 millièmes d'or, le demi-gramme contiendra 458 milligrammes d'or : on y ajoutera 1 gramme 374 d'argent; et l'on conservera les mêmes proportions pour les alliages de la bijouterie, c'est-à-dire 1 gramme 380 pour le premier titre, 1 gramme 260 pour le deuxième titre, enfin 1 gramme 125 d'argent pour le troisième titre.

Les poids qui servent pour l'essai d'or sont marqués comme ceux qui servent pour les essais d'argent, quoiqu'ils ne pèsent que moitié. Ainsi le millième de la boîte aux poids à l'or ne représente que $\frac{1}{2}$ milligramme. Les pesées se faisant toujours directement, il est nécessaire que les balances qui servent pour ces pesées soient non-seulement d'un sensibilité extrême, mais d'une justesse parfaite. Lorsqu'on a pesé la prise d'essai d'or, qui souvent est composée de plusieurs fragments, on l'introduit dans un papier plié que l'on nomme *papillote;* on pèse ensuite l'argent que l'on met avec l'or, on ferme la papillote; puis, pour passer l'essai, on introduit dans la coupelle chaude le plomb nécessaire. Lorsque le métal est bien fondu et découvert, on y introduit l'alliage, puis on ferme la porte de la moufle. On a moins à craindre de chauffer un peu fortement que pour les essais d'argent. Le bouton ne roche que difficilement. L'éclair se fait comme avec l'argent; mais il est moins visible : dès qu'il est passé, on peut retirer la coupelle pour éviter la volatilisation, qui se fait d'autant plus facilement qu'il y a moins de plomb et de cuivre, et serait plus sensible quand ils sont entièrement oxydés. Lorsque le bouton est froid, on le détache de la coupelle avec les pinces, qui servent à le comprimer ensuite; on le brosse fortement pour détacher les portions d'oxyde et de coupelle qui peuvent y adhérer, puis on l'aplatit sur un tas d'acier au moyen d'un large marteau en acier, tous deux bien polis : on le pose alors, comme pour les recuits suivants, dans la moufle sur une coupelle, jusqu'à ce qu'il soit rouge-cerise, pour le recuire; puis on le lamine jusqu'à ce qu'il ait une longueur de 2 centimètres au plus; on le recuit de nouveau pour le laminer jusqu'à une longueur de 5 centimètres; on le recuit encore pour lui donner, au moyen d'un dernier laminage, une longueur de 7 à 8 centimètres : après cette opération, on le plie en forme de V pour le recuire une dernière fois. Cette lame, qui est alors très-mince, est roulée en spirale que l'on nomme *cornet* (*fig.* 288); ces opérations ont pour but seulement de multiplier les surfaces et de rendre ainsi l'action de l'acide plus facile et plus prompte. On intro-

Fig. 288.

Digitized by Google

duit le cornet dans un petit matras (*fig.* 289) d'essai, qui est allongé en forme d'œuf, dont le col est long d'environ 2 décimètres; et l'on verse dedans de l'acide nitrique pur à 22° du pèse-acide, en quantité suffisante pour recouvrir facilement le cornet. On pose alors le matras sur des cendres chaudes placées dans une cuvette en tôle A (*fig.* 290 en 291) placée devant la cheminée du fourneau. Une ouverture B est disposée au-dessus; elle est garnie d'une sorte de ratelier C, également en tôle, sur lequel on appuie les cols des matras qui pénètrent dans l'ouverture, de telle sorte que les vapeurs nitreuses, produites par la réaction de l'argent sur l'acide, passent dans

Fig. 289.

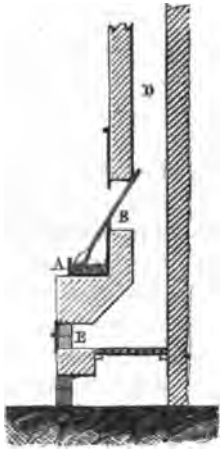


Fig. 290.

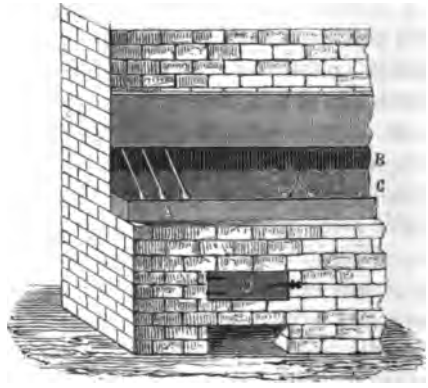


Fig. 291.

la cheminée D dont le tirage est déterminé par un foyer E, placé en-dessous : l'essayeur se trouve garanti contre l'action dangereuse de ces vapeurs au moyen de cette ingénieuse disposition qui est due à Darcet. On laisse agir ainsi avec une faible ébullition pendant 20 minutes; puis on enlève ce matras, et l'on décante l'acide dans un flacon destiné à cet usage; on le remplace par une égale quantité du même acide marquant 32°. On replace le matras sur les cendres chaudes pour maintenir l'ébullition pendant 10 minutes au moins : on décante aussi cet acide dans un autre flacon; puis on lave le cornet à trois reprises, avec autant d'eau distillée que l'on a mis d'acide. Ces eaux, dissolvant le nitrate d'argent qui imprégnait le cornet, sont versées dans un vase à précipité : on remplit en-

Digitized by Google

suite le matras avec de l'eau distillée jusqu'au haut du col; on le recouvre d'un petit creuset mince, en terre réfractaire et poreuse, en forme de cône tronqué que l'on nomme *creuset à recuire* : on bouche ainsi le col du matras que l'on renverse doucement pour ne pas briser le cornet qui a conservé sa forme mais présente peu de solidité; on ne le tient pas tout à fait verticalement, mais un peu incliné pour faire glisser doucement le cornet jusque dans le creuset; lorsqu'il y est arrivé, on tient le matras dans la position verticale pour faire tomber les parcelles d'or qui se séparent souvent, quand, pendant le laminage, les bords du cornet présentent des bavures, on les laisse se réunir dans le creuset, puis on enlève doucement le matras en le retournant pour ne pas laisser couler l'eau par-dessus les bords du creuset, ce qui pourrait entraîner les parcelles d'or qui peuvent s'y trouver; on laisse reposer un instant, puis on décante l'eau du creuset dans le matras. On pose le creuset sur les cendres chaudes pour le sécher : le cornet qui a conservé sa forme est très-peu solide, l'or étant très-spongieux; et il est d'une couleur brunâtre : pour lui donner de la cohésion, lorsque le creuset est sec, on l'introduit dans la moufle pour le chauffer au rouge; l'or prend du retrait, de la solidité et sa couleur caractéristique; on peut alors le peser exactement. On connaît par ce moyen son titre réel à $\frac{1}{2}$ millième près au moins, soit en plus, soit en moins, selon le titre; si le titre est 800 à 900 millièmes et plus, c'est une différence en plus de $\frac{1}{4}$ de millième; pour les titres de 600 à 700 millièmes, on peut les obtenir exactement, si l'essai est fait avec tous les soins convenables. Au-dessous de ces titres, on trouve toujours une différence en moins de $\frac{1}{2}$ millième, même en opérant avec la plus grande attention. Ces résultats ont été constatés à la Monnaie sur des alliages d'or et d'argent faits directement avec les métaux parfaitement purs.

Les dissolutions acides, décantées séparément, sont distillées dans les laboratiores d'essai, avec de nouvelles quantités d'acide nitrique, après en avoir précipité la plus grande partie, mais non la totalité de l'argent par l'acide chlorhydrique, et servent ainsi à obtenir de nouvel acide nitrique pur : on décante l'acide pour le distiller, et l'on verse sur le chlorure d'argent ainsi obtenu les eaux de lavage des matras pour en précipiter entièrement l'argent par un léger excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent est ensuite lavé par décantation, et sert à obtenir l'argent pur dont on se sert pour d'autres essais.

Digitized by Google

Souvent les lingots d'or contiennent de l'argent : pour en déterminer la quantité, avant d'aplatir le bouton de retour après la coupellation, on le pèse, après l'avoir brossé ; puis on lamine comme on l'a indiqué. Le poids du cornet d'or, retranché du poids du bouton, donne celui de l'argent qui a été dissous. Si le lingot ne contient pas d'argent, ce poids est égal à celui de l'argent qui a été ajouté pour l'inquartation ; s'il est plus grand, la nouvelle différence représente le poids proportionnel de l'argent qui était allié à l'or dans le lingot.

Souvent aussi les lingots d'argent du commerce proviennent de la fonte de bijoux ou d'argenterie dorés : il est nécessaire de rechercher la proportion d'or qu'ils contiennent ; car il y a avantage à le retirer par l'opération que l'on nomme *affinage*, même quand l'argent en contient seulement $\frac{1}{2}$ millième ; cet argent est souvent désigné par le nom de *doré*. Il n'est pas nécessaire, dans ce cas, d'ajouter de l'argent à la prise d'essai, puisque la proportion de ce métal est bien plus considérable qu'il n'est nécessaire pour que l'acide nitrique puisse le dissoudre. La prise d'essai, dans ce cas, est de 1 gramme comme pour les essais d'argent ; on fait la coupellation ; on pèse exactement le bouton de retour, après l'avoir comprimé et brossé, puis on l'introduit dans un petit matras d'essai afin d'opérer comme on l'a indiqué pour l'or ; il faut avoir soin seulement, en décantant les dissolutions d'argent et les eaux de lavage, de ne pas entraîner l'or qui est très-divisé, et, quand on le renverse plein d'eau distillée dans le creuset à recuire, de le tenir verticalement et de faire tomber ces parcelles par de petits chocs, puis sécher et recuire. On retranche le poids de cet or de celui du bouton de retour, pour avoir le titre de l'argent et celui de l'or.

Lorsque les alliages contiennent des métaux autres que l'or et l'argent, et qui, comme eux, ne sont pas susceptibles de s'oxyder pendant la coupellation, tels que le platine, le palladium, le rhodium, etc., dont nous nous occuperons plus loin, on serait exposé à indiquer des titres inexacts, car ces métaux, excepté le palladium, ne sont pas susceptibles de se dissoudre dans l'acide nitrique, au moins quand ils sont seuls ; mais le platine et le rhodium s'y dissolvent un peu quand ils sont alliés à l'argent. Ces trois métaux, en quelque faible quantité qu'ils se trouvent dans l'alliage, donnent des dissolutions colorées ; ce qui accuse immédiatement leur présence : dans ce cas, après avoir pesé le cornet, on recommence l'inquartation et le départ jusqu'à ce que les dissolutions dans l'acide

Digitized by Google

nitrique soient parfaitement incolores, et mieux jusqu'à ce que le poids du cornet devienne constant. En traitant de l'iridium, nous verrons comment on peut parvenir à le séparer de l'or : nous avons déjà dit que celui qui vient de la Californie en contient toujours une certaine proportion.

On a souvent, dans l'industrie, à opérer en grand la séparation de l'or allié à l'argent. Cette opération se fait aussi par l'inquartation et le départ, mais dans d'autres conditions dont nous donnerons la description dans le volume suivant, en traitant de l'affinage.

ESSAI AU TOUCHAU.

Ce mode d'essai est employé principalement pour les petites bijouteries d'or et d'argent, et aussi pour déterminer approximativement les titres des lingots d'or, afin de calculer la proportion d'argent qu'il est nécessaire d'ajouter pour l'inquartation ; on peut s'en servir de même pour reconnaître le titre des lingots d'argent, lorsqu'on doit en faire l'essai par la voie humide.

Cet essai se fait en frottant la pièce à essayer sur une pierre noire, dure, qui dans le principe était exclusivement un quartz roulé, que l'on tirait de la Lydie, et que l'on nomme par cette raison *quartz lidien*. Mais on trouve dans quelques autres contrées des pierres qui présentent les mêmes caractères, quoique étant d'une autre nature, elles doivent présenter les mêmes caractères de dureté, de rugosité, pour que le métal s'y attache par le frottement, la même intensité de couleur pour que l'on puisse facilement juger la nuance de la trace métallique, et la même inaltérabilité par les acides : elles sont nommées *pierres de touche*.

L'estimation du titre, dans ce procédé, ne se fait que par comparaison, et n'est jamais d'une rigueur extrême : cependant les essayeurs et les bijoutiers, qui en ont une grande habitude, peuvent le déterminer à 1 centième près. Pour établir la comparaison, on a des étoiles (*fig.* 292) dont chaque branche est terminée par une lame d'un aliage dont le titre est certain, et indiqué sur le rayon de l'étoile au bout duquel elle est soudée ; quelques-uns de ces titres

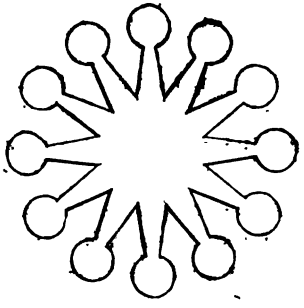


Fig. 292.

Digitized by Google

sont ceux de la bijouterie, de l'argenterie, des médailles, de la monnaie, et les autres des titres supérieurs et inférieurs; ce sont ces lames que l'on nomme *touchaux*.

Pour opérer, on frotte l'objet sur la pierre en appuyant assez pour qu'il y laisse une trace sensible. Mais, comme ces objets ont été déroches ou blanchis pour que la surface soit de métal fin, la première et la deuxième traces ne donneraient pas le titre vrai; ce n'est que la troisième qui sert pour la comparaison: on fait à côté d'elle un trait semblable, avec la lame dont le titre doit correspondre, pour les comparer, si c'est de l'argent : si la trace est différente de celle du touchau, on prend une autre branche d'un titre inférieur ou supérieur, jusqu'à ce qu'on rencontre celle dont la nuance se rapproche le plus de celle de la matière que l'on essaye, et l'on en constate le titre sur la légende.

Mais, pour l'essai de l'or, après avoir fait le même nombre de traces sur la pierre avec l'objet à essayer, on fait auprès de la troisème une trace avec le touchau; puis on passe sur elles deux un acide que l'on nomme *eau de touchau* et qui est composé de 98 parties d'acide nitrique à 34 ou 35 degrés du pèse-acide et 2 parties d'acide chlorhydrique fumant. Cette eau de touchau est dans un flacon bouché à l'émeri, mais dont le bouchon est assez long pour pénétrer presque jusqu'au fond (*fig.* 293), et terminé en pointe; il sert ainsi de baguette pour passer l'acide sur les traces métalliques.

Fig. 293.

Avant de passer l'acide sur les traces que l'on a obtenues, on en compare la couleur; puis on enlève le bouchon du flacon pour le passer sur chacune d'elles; on dissout ainsi le cuivre; et, lorsque l'acide a suffisamment agi, ce qui est presque instantané, on essuye avec un chiffon pour les comparer de nouveau.

Dans le commerce, on trouve souvent des lingots d'or provenant de la fusion d'objets de diverses natures qui ont été dorés ou d'alliages spéciaux. Quant les objets dorés n'ont pas été fondus, mais seulement brisés, il n'y a qu'à enlever l'or qui est à la surface, ce que l'on fait au moyen d'un grattoir ou d'une lime, ou par des procédés chimiques consistant à attaquer le métal qui est immédiatement dessous et auquel il adhère : on frotte les surfaces avec du sel ammoniac en poudre, humecté avec de l'acide nitrique, et l'on chauffe jusqu'à ce que la fusion soit complète; on détache alors faci-

Digitized by Google

lement la couche d'or au moyen du gratte-bresse : lorsqu'on s'est servi de la lime et que le métal doré est du fer, on peut facilement séparer ce dernier en traitant la limaille par l'eau acidulée au moyen de l'acide nitrique. Pour opérer la séparation de ces deux métaux par la voie sèche, on peut mêler la limaille avec du soufre et de la potasse, et chauffer fortement : il se forme des sulfures d'or et de potassium, qui forment une combinaison que l'on dissout dans l'eau, et l'on traite ensuite par un acide qui précipite le sulfure d'or ; on le lave parfaitement et le décompose par la chaleur rouge au contact de l'air. Lorsqu'on veut faire l'essai de semblables mélanges, il faut les fondre avec un mélange de litharge et de nitrate de potasse ou de soude ; l'acide nitrique oxyde le fer, qui forme avec la litharge une scorie au milieu de laquelle l'or est disséminé. Lorsque l'opération est achevée, on pose sur la scorie une rondelle de plomb de la largeur du creuset : ce plomb fond, et en traversant la scorie il entraîne les grenailles d'or, et forme un culot métallique au fond du creuset.

Les alliages qui peuvent contenir du fer, du zinc, de l'étain, du cuivre, de l'argent, sont traités autrement par les orfévres, pour avoir l'or dans un grand état de pureté ; ce procédé sépare même l'argent. On fond l'or dans un creuset qui doit être assez grand pour n'être rempli qu'à $\frac{1}{3}$, et, lorsqu'il est bien liquide, on le recouvre avec du sulfure d'antimoine parfaitement pur, dont la proportion varie selon la richesse présumée de la matière : on n'en met pas moins de 2 fois le poids de l'alliage et pas plus de 4 fois : on chauffe alors modérément pour éviter un boursouflement qui pourrait causer des pertes. Il faut veiller à ce qu'il ne tombe pas de charbon dans le creuset, parce qu'il se produirait une effervescence si forte que la matière pourrait sortir du creuset. Pendant la fusion, les métaux étrangers à l'or, l'argent lui-même, s'emparent du soufre, du sulfure d'antimoine ; ce métal se combine avec l'or : lorsque la réaction est terminée, on élève un peu la température, et l'on coule dans une lingotière conique en fer : on sépare facilement le cône d'alliage d'antimoine et d'or, de la scorie, on le fond une seconde fois comme précédemment avec une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine pour achever la purification qui demande quelquefois 3 ou 4 semblables traitements, à la suite desquels l'alliage ne contient plus que de l'antimoine et de l'or ; tous les autres métaux ont été transformés en sulfures.

La séparation de l'or de l'antimoine n'offre aucune difficulté en raison de la facilité avec laquelle le dernier métal s'oxyde ; on fond

Digitized by Google

l'alliage avec 3 parties de nitrate de potasse, dans un creuset que l'on recouvre avec un autre de même capacité et renversé dont le fond est percé d'un trou T que l'on peut boucher avec un petit tampon d'argile (*fig.* 294). Lorsque le creuset est placé dans un fourneau, on remplit ce dernier de charbon noir, et l'on allume par le haut; pour que la réaction se fasse progressivement sans produire un trop fort boursouflement, on laisse le feu s'allumer lentement; pour éviter les accidents lorsque la réaction est terminée, ce dont on s'assure au moyen d'un petit charbon allumé que l'on présente à l'ouverture pratiquée au fond du creuset supérieur : tant qu'il y a dégagement d'oxygène, ce charbon brûle plus vivement. On peut alors sans crainte élever la température assez fortement pour amener l'or à l'état de fusion parfaite et formant un culot au-dessus duquel se trouve une scorie d'antimoniate de potasse. On obtient facilement par ce moyen de l'or à $\frac{999}{1000}$.

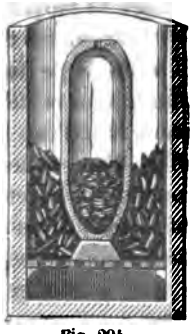


Fig. 294.

Si l'on veut éviter l'emploi du nitrate de potasse, il faut insuffler de l'air à la surface de l'alliage fondu : on oxyde ainsi peu à peu la plus grande partie de l'antimoine; mais, lorsqu'il n'en reste plus qu'une petite quantité, la matière n'est plus assez liquide, il faut élever assez fortement la température, et activer en même temps le courant d'air à la surface du bain métallique. Enfin on peut soumettre l'alliage à la coupellation, sans addition de plomb, pour éviter d'ajouter de l'argent que le plomb contient toujours. C'est pourquoi l'on ne se sert pas de sulfure de plomb pour purifier l'or de ces alliages : il sulfurerait parfaitement tous les métaux; mais il conserverait l'argent qui resterait dans l'alliage. Le traitement par le nitre est préférable au grillage et à la coupellation.

PLATINE, Pt = 976,6 ou 1232.

Le platine se trouve toujours à l'état natif, en général dans les terrains arénacés, qui sont des terrains d'alluvion anciens. M. Boussingault en a cependant trouvé un filon dans une syénite altérée, aux environs de Santa-Rosa, dans la Colombie. Le platine s'y trouve disséminé dans un fer hydraté, mêlé d'argile et de quartz, toujours en

Digitized by Google

grains, ordinairement assez fins : cependant on en rencontre assez souvent de $\frac{1}{2}$ centimètre de diamètre ; on a même trouvé des pépites pesant plusieurs kilogrammes : il est toujours accompagné de grains d'or, de fer oligiste, de fer titané, de fer chromé, de zircons, de spinelles, de corindons. Les grains un peu volumineux présentent quelquefois une surface inégale, quoique lisse ; leur densité est d'environ 17 ; quelques-uns sont magnétiques, et présentent même la polarité ; ils sont un peu malléables, mais très-tenaces. Ces grains ne renferment pas seulement du platine : leur composition est variable ; on y trouve toujours du palladium, du rhodium, du fer et du cuivre, et presque toujours de l'iridium, de l'osmium et du ruthénium. C'est de ce minerai que l'on retire tout le platine employé dans les arts et dans les laboratoires, non pas par une opération métallurgique, mais par un traitement spécial, véritable analyse qu'il est impossible de comprendre sans connaître les propriétés des divers métaux qui l'accompagnent : c'est pourquoi nous ne pourrons décrire ce traitement qu'après avoir traité l'histoire de ces divers métaux.

Depuis peu de temps M. Gueymard a trouvé le platine en petite proportion dans les diverses roches et minerais des Alpes, ainsi que dans le sable du Drac, les grès, les calcaires ; dans les molasses de Voreppe ; dans les fers sulfurés de l'Isère ; dans des galènes de l'Isère, de la Savoie ; dans les cuivres gris carbonatés : ces derniers en contiennent quelquefois plus de $\frac{1}{4}$ de millième. Il l'a retrouvé dans les fontes et les fers de Vizille, qui sont obtenus par le fer carbonaté, enfin dans des fers d'autres contrées.

Il résulte de ce travail que le sable du Drac est plus riche en platine que le sable du Rhin en or ; que les grès et calcaires sont aussi plus riches en platine, les molasses de même, les fers sulfurés aussi ; enfin les minerais de cuivre sont beaucoup plus riches encore : en effet, les sables aurifères les plus riches contenant 0,0562 d'or, les grès et calcaires contiennent en moyenne 0,0931, les molasses 0,0530, les fers sulfurés 0,1079 ; enfin les cuivres gris et carbonatés qui en contiennent, 0,1624.

Le platine n'est connu en Europe que depuis 1740 : il avait été décrit par Antonio d'Ulloa ; on le connaissait depuis longtemps dans les colonies espagnoles, où le gouvernement le faisait jeter à l'eau pour éviter qu'on ne s'en servît, à cause de sa grande densité, pour faire des fraudes sur l'or : on lui donnait le nom de *platina*, diminutif de *plata*, mot qui signifie *argent*.

Digitized by Google

Le platine pur est un métal blanc-grisâtre, susceptible de poli, extrêmement malléable et ductile : on peut le réduire en feuilles et en fils d'une extrême ténuité. Sa tenacité est très-grande : selon Wollaston, quand il est très-pur, elle diffère de $\frac{1}{60}$ seulement de celle du fer. Ce chimiste est parvenu à faire les fils de platine d'une si grande finesse, qu'ils sont invisibles à une petite distance : il est nécessaire alors de les passer rapidement dans la flamme d'une lampe à alcool, pour qu'on puisse les voir pendant qu'ils rougissent ; pour les obtenir, Wollaston recouvrait d'argent un fil très-fin de platine et l'étirait alors; ainsi on obtient un fil très-fin dont l'axe seulement est en platine : en traitant ce fil par l'acide nitrique, on dissout l'argent seulement : on lave avec précaution le fil de platine qui reste : ce fil remplace avantageusement les fils de cocon que l'on employait pour les lunettes astronomiques. Ce métal est très-mou quand il est parfaitement pur, plus même que l'argent ; mais il suffit qu'il contienne une petite quantité d'un autre métal pour qu'il soit plus dur que le cuivre. C'est le moins dilatable des métaux : sa densité est de 21,5 ; elle peut aller à 22 par le laminage. Le platine est infusible au feu de forge le plus puissant : cependant M. Deville, en le chauffant dans un creuset de chaux au milieu d'une forge puissante dans laquelle il employait les escarbilles en fragments assez petits, est parvenu à le fondre ; en se servant le coke neuf, en fragments du même volume, la fusion ne peut-être obtenue. Quand on le chauffe longtemps dans un creuset, au milieu d'une forge ordinaire, il ne fond pas ; mais il augmente de poids : il est probable qu'il absorbe soit du silicium, soit du carbone, par une sorte de cémentation : à la température du rouge blanc, il se ramollit un peu et est susceptible de se souder comme le fer, mais pas à beaucoup près aussi facilement; il faut pour cela qu'il soit très-divisé, comme nous le dirons en parlant de sa fabrication.

Lorsqu'on le chauffe à la flamme du chalumeau de gaz hydrogène et oxygène, il fond et bouillonne ; placé sur un support, entre les cones de charbon qui terminent les pôles d'une pile énergique, il fond encore plus facilement, il bouillonne et produit des vapeurs : M. Desprets en a ainsi fondu environ 100 grammes à la fois.

L'oxygène est sans action sur le platine, même lorsqu'il est fondu ou volatilisé par le chalumeau ou la pile. Le chlore l'attaque facilement, le brome et l'iode semblent sans action ; le soufre est presque sans action sur le platine forgé ; mais, lorsque ce métal est très-divisé, comme dans ce que l'on nomme le *platine en éponge*, la combinaison

Digitized by Google

s'opère avec production de lumière. Le phosphore et l'arsenic se combinent facilement avec le platine : aussi ne faut-il jamais chauffer, dans des creusets de ce métal, des substances qui contiennent ces corps dans un état qui leur permette de l'attaquer; les creusets seraient facilement percés.

La plupart des acides sont sans action sur le platine seul ; mais il se dissout facilement dans l'eau régale concentrée, faite en mêlant 3 parties d'acide chlorhydrique à 15° du pèse-acide avec 1 d'acide nitrique à 35 degrés : 100 parties de ce mélange peuvent en dissoudre 13,2 de platine. L'acide nitrique, qui est sans action sur le platine pur, le dissout lorsque ce métal est allié avec l'argent : dans aucun cas l'acide sulfurique concentré et bouillant ne peut le dissoudre.

Les alcalis fixes et caustiques fondus avec ce métal l'attaquent vivement, surtout s'il y a le contact de l'air ; le métal s'oxyde, il se forme des platinates. C'est pourquoi, lorsqu'on veut fondre de la potasse ou de la soude, ou opérer des réactions par voie sèche avec de la potasse ou de la soude caustiques, on se sert exclusivement d'un creuset d'argent : les alcalis carbonatés n'ayant pas d'action sur le platine, et leur mode d'action au rouge ne différant pas sensiblement de celui des alcalis caustiques, on les prend de préférence pour ces sortes d'expérience, et l'on peut se servir alors d'un creuset de platine que l'on ne craint pas de fondre comme celui d'argent.

Le platine, lorsqu'il est très-divisé, peut condenser des quantités très-considérables de gaz : il en absorbe d'autant plus et plus rapidement qu'il est plus divisé : en les condensant, la température s'élève considérablement, et peut être presque instantanément portée au rouge; si les gaz sont inflammables, et qu'il y ait le contact de l'air, il peut y avoir inflammation : on a fait une application de cette propriété au briquet électrique de Gay-Lussac, en remplaçant l'étincelle électrique, produite par un petit électrophore, placé au-dessous, par une petite quantité de platine divisé, disposé dans un cylindre, en regard du jet d'hydrogène. Lorsqu'on met un mélange tonnant au contact avec du platine dans le plus grand état de division possible, que l'on nomme *noir de platine*, il se produit immédiatement une détonation : cette propriété s'affaiblit, après un certain temps, dans l'éponge de platine surtout : pour la faire reparaître, il faut faire bouillir le métal pendant quelque temps avec de l'acide nitrique et même avec de l'eau, puis le chauffer au rouge naissant. Pour le noir de platine, on lave, après avoir traité par l'acide nitrique, et l'on sèche à l'étuve. Cette facilité qu'offre le platine divisé

Digitized by Google

pour favoriser les combinaisons des gaz existe aussi, quoique à un degré beaucoup moins élevé, dans le platine en fil ou en lame mince, lorsqu'il est chauffé à + 200°. Davy a fait une application de cette propriété dans la lampe de sûreté, fondée sur l'expérience suivante : si l'on suspend une spirale, en fil mince de platine, dans la flamme d'une lampe A (*fig.* 295) à esprit-de-vin, et qu'on éteigne la flamme quand ce fil est presque rouge, la vapeur qui monte, mélangée d'air, le long de cette spirale, brûle sans flamme, mais en produisant assez de chaleur pour maintenir la spirale rouge, pourvu qu'il n'y ait pas un courant d'air assez fort pour la refroidir : afin de faire l'expérience avec certitude, on adapte autour de la mèche et de la spirale une cheminée B en verre, ayant seulement deux petites échancrures à la partie inférieure pour permettre à l'air de pénétrer pour se mêler avec la vapeur de l'alcool, c'est ce que l'on nomme *lampe sans flamme*. On dispose autrement cette expérience en suspendant la spirale de platine au centre d'un carton servant de couvercle et échancré, à un verre au fond duquel on met de l'éther (*fig.* 296) : on enflamme l'éther pendant un instant; on éteint la flamme dans le verre, qu'on recouvre du carton auquel est suspendue la spirale de platine qu'on a préalablement fait rougir dans la flamme d'une lampe à l'alcool : l'échancrure du carton suffit pour que l'air se renouvelle et entretienne la combustion au point de maintenir la spirale au rouge. La spirale de platine de la lampe de sûreté se maintient rouge de la même manière par la vapeur d'huile qui s'élève de la mèche, quand une explosion, se produisant dans l'intérieur, vient à éteindre la lampe : cette lueur peut servir à l'ouvrier pour se conduire.

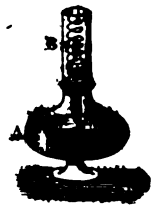


Fig. 295.

Fig. 296.

M. Kuhlman a fait d'intéressantes applications de la propriété que présente le platine divisé, de favoriser la combinaison des gaz qui s'y condensent. L'appareil consiste en un tube de verre AB (*fig.* 297) de 1 centimètre de diamètre au plus, rempli de platine en éponge; il est ouvert en A

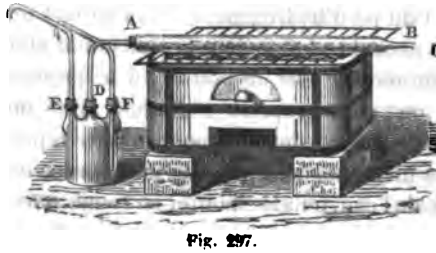


Fig. 297.

Digitized by Google

et terminé en B par un tube d'un plus petit diamètre BC, que l'on courbe pour le faire plonger dans un récipient qui varie selon le produit que l'on prépare. A l'ouverture A on adapte un tube AD courbé en angle droit, et partant du col d'un flacon à 2 tubulures destiné à mélanger les gaz que l'on veut combiner : ce flacon contient de l'eau, si les gaz doivent être humides; du chlorure de calcium, s'ils doivent être secs; si parmi ces gaz il y a de l'ammoniaque et qu'il fallût les dessécher, on remplace le chlorure de calcium par de la chaux vive en fragments. Ces gaz pénètrent au fond du flacon au moyen des tubes adaptés d'un côté aux tubulures E et F, et de l'autre aux appareils d'où les gaz se dégagent; c'est ainsi qu'avec un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène secs, ce chimiste a obtenu de l'acide sulfurique anhydre; avec un mélange d'oxygène et d'ammoniaque humides, de nitrique, et avec du bioxyde de nitrogène et de l'hydrogène secs, de l'acide l'ammoniaque. Des transformations semblables s'obtiennent aussi par le contact d'un mélange d'air et de vapeur d'alcool du vin, avec du noir de platine; il se forme de l'acide acétique : en remplaçant l'alcool par l'esprit de bois, on obtient de l'acide formique.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC L'OXYGÈNE.

Nous avons vu que le platine ne se combinait directement avec l'oxygène à aucune température, quand on le chauffe seul. Mais par voie indirecte on peut obtenir cette combinaison, qui se fait certainement à deux degrés; on pense qu'il existe un oxyde intermédiaire; mais jusqu'ici on ne l'a pas constaté d'une manière certaine : les deux combinaisons admises sont un protoxyde PtO et un bioxyde PtO^2.

PROTOXYDE DE PLATINE, PtO = 106,6 ou 1332.

Le protoxyde de platine est pulvérulent, d'un violet assez foncé pour paraître noir; il forme un hydrate qui est noir; la chaleur le décompose facilement; lorsqu'il est mêlé avec des corps combustibles, il se produit une faible détonation; hydraté, il se dissout facilement dans les acides, et produit des sels dont les dissolutions sont d'un vert brunâtre foncé. On prépare le protoxyde de platine en décomposant le protochlorure de ce métal par la potasse caustique; elle produit un précipité noir, qui est hydraté; si l'on met un excès d'alcali, une partie de l'oxyde s'y dissout : la liqueur de ient

Digitized by Google

d'un vert si foncé qu'elle ressemble à l'encre. En saturant exactement l'excès de potasse par l'acide sulfurique, en précipite l'oxyde de cette dissolution. Il est composé de :

Platine.	92,5
Oxygène. . . .	7,5
	100,0

BIOXYDE DE PLATINE, PtO^2 = 114, 6 ou 1432.

Cet oxyde est d'un brun-rouge presque noir, quand il est anhydre, et de la même couleur un peu plus claire, quand il est hydraté. L'hydrate se dissout facilement dans les acides, et produit des sels dont les dissolutions sont jaune-rougeâtre; il se dissout également dans la dissolution de potasse caustique; dans ce cas, il agit comme acide platinique; il se combine également avec les autres alcalis et oxydes alcalino-terreux, et même avec les autres oxydes métalliques : ces combinaisons sont insolubles. On le prépare ordinairement en décomposant le bichlorure de platine par la potasse caustique, qui le précipite à l'état d'hydrate : mais de cette manière, au lieu d'avoir l'oxyde pur, si l'on ne met pas une quantité suffisante d'alcali, le précipité est un sous-sel ; et si, au contraire, on met un excès du réactif, c'est un mélange de l'oxyde et de platinate alcalin. Le procédé le plus certain est de décomposer le platinate de potasse insoluble et parfaitement lavé par un léger excès d'acide acétique : on obtient ainsi le bioxyde hydraté que l'on purifie par le lavage : on l'obtient également en traitant le nitrate de bioxyde par le carbonate de chaux, pourvu que le sel ne contienne pas de sulfate; on lave le précipité pour le traiter par l'acide acétique, afin de dissoudre la chaux; on jette sur un filtre pour laver avec de l'eau aiguisée d'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus par l'oxalate d'ammoniaque.

Lorsqu'on traite la dissolution d'un sel de bichlorure de platine ou d'un sel de bioxyde par l'ammoniaque, on obtient un précipité brun qui est un sous-sel double ammoniacal, contenant les éléments d'un platine fulminant analogue à l'or fulminant. Pour isoler ce produit, on fait digérer le précipité avec une dissolution de soude caustique faible, qui s'empare de l'acide et laisse le platine fulminant, que l'on purifie par le lavage; on le dessèche ensuite à

Digitized by Google

l'étuve. Il est alors en poudre d'un brun foncé; il détone à + 210°; mais le choc ni l'étincelle électrique ne produisent cet effet. On suppose que c'est une combinaison de bioxyde de platine et d'ammoniaque. Le platine fulminant se dissout dans l'acide sulfurique, qu'il colore en brun.

Le bioxyde de platine est composé de :

Platine. . .	86,04
Oxygène. .	13,96
	100,00

Lorsqu'on traite le platine fulminant par l'acide nitrique bouillant, il reste un produit jaune verdâtre, que M. Edmond Davy suppose être un oxyde intermédiaire de la formule Pt^2O^3 ou Pt^3O^4. Cette opinion semble confirmée par les résultats que l'on obtient, quand on calcine fortement et pendant longtemps du platine divisé avec du nitrate de potasse; en traitant le résidu par l'eau, on obtient un oxyde jaune verdâtre, mêlé avec du platine métallique, qui n'a pas été attaqué. En traitant la matière par l'acide chlorhydrique, on le reconnaît facilement; mais, si on le mêle avec une nouvelle quantité de potasse et que l'on recommence à calciner fortement, le résidu lavé, qui est d'une couleur plus foncée, se dissout en entier dans l'acide chlorhydrique, sans laisser de platine : le chlorure ainsi obtenu, traité par le chlorure de potassium, donne un dépôt jaune qui est une combinaison de bichlorure de platine et de chlorure de potassium, presque insoluble; en évaporant la liqueur qui surnage, après l'avoir filtrée, on obtient des cristaux prismatiques rouges, qui sont une combinaison du protochlorure de platine avec le chlorure de potassium. Or ces deux chlorures de platine correspondent aux deux oxydes : le produit n'est donc ni du proto ni du bioxyde, mais une combinaison ou simplement un mélange des deux, ce qui n'a pas été déterminé : c'est pourquoi cet oxyde, quoiqu'il existe peut-être, n'est pas encore admis.

CARACTÈRES DES SELS DE PLATINE.

Les sels de protoxyde sont peu connus : ils sont ou verdâtres ou bruns; l'oxalate est le seul qui cristallise. Les cristaux sont rouges; ceux qui sont solubles donnent des dissolutions brunes : traités par le chlorhydrate d'ammoniaque, il ne se forme pas de précipité; les alcalis caustiques y produisent un précipité noir qui se dissout en vert foncé

Digitized by Google

dans un excès de réactif. Les carbonates alcalins donnent un précipité brun, insoluble dans un excès de réactif; l'acide sulfhydrique et les sulfhydrates alcalins y produisent un précipité noir : ces sels sont si peu stables, qu'ils se décomposent souvent spontanément en métal et sels de bioxyde.

Les sels de bioxyde sont souvent solubles; leurs dissolutions sont jaunes ou jaune-rougeâtre : les alcalis caustiques y forment un précipité brun, qui n'est pas l'oxyde, mais un platinate : les chlorures de potassium et d'ammonium y forment des précipités jaunes, qui sont des chlorures doubles ou chloroplatinates, très-peu solubles dans l'eau : l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins donnent un précipité noir soluble dans un grand excès de sulfures alcalins. Le sulfate de protoxyde de fer ne produit pas de précipité; le protochlorure d'étain donne un précipité rouge brun, si la liqueur n'est pas acide. Le nitrate de sous-oxyde de mercure produit un précipité dans la dissolution de bichlorure : ce précipité, lavé et chauffé jusqu'à ce que le chlorure de mercure produit soit entièrement sublimé, donne, par sa fusion avec les flux vitreux, le plus bel émail noir connu. Le ferrocyanure de potassium ne produit pas de précipité. Le cyanure de mercure est sans action, ce qui distingue facilement les dissolutions de platine de celles de palladium. Le phosphore, et tous les métaux étudiés jusqu'ici, excepté l'or, en précipitent le platine à l'état métallique.

Tous les sels de platine dans lesquels il est la base, quel que soit le degré d'oxydation du métal, sont décomposés par la chaleur du rouge blanc : le platine est ramené à l'état métallique sous forme d'une masse spongieuse grise, qui est ce que l'on nomme *éponge de platine*.

NITRATE DE PROTOXYDE DE PLATINE, PtO, NO^5.

Ce sel est soluble, incristallisable; lorsqu'il est sec, il est d'un brun verdâtre foncé. Sa dissolution est presque noire; on l'obtient en traitant l'hydrate de protoxyde par l'acide nitrique étendu; cet acide ne doit pas contenir d'acide hyponitrique ou nitreux : il est nécessaire de ne pas mettre un excès d'acide, parce qu'en évaporant la dissolution pour dessécher le sel, l'excès d'acide le transfor-

Digitized by Google

merait en bioxyde. Il forme avec l'ammoniaque une combinaison dont la formule est PtO, NO^5, NH^3.

NITRATE DE BIOXYDE DE PLATINE, $PtO^2, 2NO^5$.

Ce sel est très-soluble : on le fait difficilement cristalliser; sa dissolution est d'un brun foncé : on l'obtient en décomposant exactement une dissolution de nitrate neutre d'argent par le bichlorure de platine; on l'obtient aussi directement en traitant le bioxyde hydraté par l'acide nitrique. Il forme des sels doubles avec la potasse et la soude.

PROTOCHLORURE DE PLATINE, PtCl. = 134, 1 ou 1675, 2.

Le protochlorure de platine est insoluble dans l'eau; il se présente sous deux états qui semblent isomériques; dans l'un il est vert; dans l'autre brun-verdâtre; on l'obtient en décomposant partiellement le bichlorure par la chaleur que l'on élève lentement jusqu'à + 225° au maximum : on maintient cette température tant qu'il se dégage du chlore en remuant sans interruption : il reste alors une poudre d'un gris verdâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; il n'est pas altéré par les acides sulfurique et nitrique. La dissolution du protochlorure dans l'acide chlorhydrique ne donne pas de précipité par le chlorure d'ammonium; et, si l'on concentre cette nouvelle dissolution, il se dégage de l'acide chlorhydrique; elle devient d'un beau rouge particulier, et peut cristalliser : on obtient un produit semblable avec les chlorures de potassium et de sodium. Ces chlorures doubles ont pour formules : $KCl + PtCl$; $NaCl + PtCl$; $NH^4Cl + PtCl$. Le carbonate d'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les dissolutions de protochlorure; le nitrate de sous-oxyde de mercure y forme un précipité noir; l'iodure de potassium la décolore au bout d'un certain temps en produisant un précipité brun.

La modification plus foncée se produit en arrêtant la décomposition avant que le chlore qui constitue le bichlorure soit entièrement dégagé. En traitant par l'eau, on obtient une dissolution d'un brun presque noir; elle laisse un dépôt brunâtre, qui est cette modifica-

Digitized by Google

tion. Le produit dissout est, selon M. Magnus, le chlorure qui correspond à l'oxyde intermédiaire, encore hypothétique.

On connaît une combinaison du protochlorure de platine avec l'ammoniaque : la formule est $PtCl + NH^3$, sous deux états correspondants aux modifications du protochlorure : l'une est verte, l'autre est jaune.

Le protochlorure de platine est composé de :

Platine.	73,53
Chlore.	26,47
	100,00

BICHLORURE DE PLATINE, $PtCl^2 = 169,6$ ou 2128,4

Le bichlorure de platine est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est plus soluble à chaud qu'à froid, et l'on peut facilement l'obtenir cristallisé : les cristaux, et les dissolutions concentrées sont rouge-brun. Lorsque les dissolutions sont étendues, elles sont jaunes : par une température de + 200° degrés environ, les cristaux fondent, abandonnent d'abord de l'eau, puis du chlore; et il reste du protochlorure; à une température plus élevée, il ne reste que le platine métallique. En traitant une dissolution concentrée de bichlorure de platine par de l'acide sulfurique concentré; il se forme un précipité jaune qui est du bichlorure anhydre : le nitrate de sous-oxyde de mercure y forme un précipité jaune, qui est un mélange d'oxyde de platine et de sous-chlorure de mercure. Le mercure réduit le chlorure de platine, même à froid, mais plus facilement à chaud; si l'on met un excès de mercure, il se forme un amalgame. Le bichlorure de platine est employé comme réactif dans les laboratoires pour reconnaître la présence de la potasse dans les soudes et pour la doser : il sert aussi à déterminer les proportions d'ammoniaque qui se trouvent dans une liqueur, et par suite à doser le nitrogène, dans les analyses organiques, par le procéde de MM. Will et Warentrap : il sert surtout à obtenir le chlorure double de platine et d'ammonium au moyen duquel on prépare le platine en éponge par lequel il faut nécessairement passer pour obtenir, comme on le verra, le métal en lingot. Pour le préparer on traite le platine par l'eau régale, que l'on ajoute successivement par petites parties jusqu'à ce que le métal soit entièrement

Digitized by Google

dissout, pour n'en pas employer un trop grand excès, et éviter ainsi un dégagement trop abondant de vapeurs nitreuses; on concentre et on évapore jusqu'à siccité à une douce chaleur pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par l'eau. Vauquelin employait une eau régale composée de 1 partie d'acide nitrique à 40° de l'aréomètre de Baumé et 2 parties d'acide chlorhydrique pur à 22° du même aréomètre. Ce bichlorure est composé de :

Platine.	58,14
Chlore.	41,86
	100,00

Le bichlorure de platine se combine facilement avec les autres chlorures, qui sont électro-positifs par rapport à lui, et il forme ainsi des chlorures doubles ou chloroplatinates généralement insolubles ou peu solubles; de même avec les chlorures alcalins, et beaucoup de ceux des métaux des 3e, 4e, 5e sections : en général ils sont jaunes ou jaune-verdâtre ou verts; quelques-uns, comme ceux de sodium, de barium, de strontium, de calcium et de magnésium, sont susceptibles de cristalliser : on les obtient généralement en ajoutant graduellement la dissolution du chlorure électropositif à la dissolution de bichlorure de platine. Ils contiennent tous un équivalent de chacun d'eux.

CHLORURE DE PLATINE ET DE POTASSIUM, $KCl + PtCl^2 = 244,3$ ou $305,16$.

Ce chlorure double est très-peu soluble à froid; il l'est un peu à l'ébullition; par le refroidissement, il cristallise en octaèdres brillants d'un beau jaune citron anhydre : il est insoluble dans l'alcool; il est complétement décomposé au rouge blanc. Le platine réduit se trouve disséminé en parcelles lamelleuses brillantes au milieu du chlorure de potassium que l'on peut enlever par des lavages. Il est composé de :

Chlorure de platine. . . .	69,42
Chlorure de potassium. . .	30,58 ou 19,32 de potasse.
	100,00

Digitized by Google

CHLORURE DE PLATINE ET DE SODIUM, $NaCl + PtCl^2$ = 228,1 ou 2848,8.

Le chlorure double de platine et de sodium est très-soluble dans l'eau et même dans l'alcool; ce qui permet dans les analyses de séparer très-également les deux alcalis : il cristallise en prismes transparents, jaunes, efflorescents par la chaleur, qui les réduit en poudre anhydre jaune pâle; ils perdent ainsi 6 équivalents ou près de 20 pour 100 d'eau. La dissolution alcoolique, saturée de ce sel, distillée de manière à ce qu'il ne reste que $\frac{1}{4}$ environ de la dissolution, donne lieu à la formation d'un produit particulier qui contient du chlorure de sodium et du protochlorure de platine combinés avec un carbure d'hydrogène nommé *élayl*, qu'on étudiera à la Chimie organique. Le chlorure double est composé de :

Chlorure de platine.	74,36
Chlorure de sodium.	25,64
	100,00

CHLORURE DE PLATINE ET D'AMMONIUM, $NH^4Cl + PtCl^2$ = 223,1 ou 2786,6.

Ce sel double ressemble au sel formé par le chlorure de potassium : comme lui, il est à peine soluble dans l'eau à froid, mais sensiblement dans l'eau bouillante, qui, par un refroidissement lent, laisse déposer le sel en octaèdres réguliers jaunes. Le sel obtenu par le mélange des dissolutions froides de chlorure de platine et d'ammonium est pulvérulent, d'un jaune citron pur, si le platine ne contient pas d'iridium; pour peu qu'il en contienne, le précipité a une nuance rougeâtre, qui est d'autant plus prononcée que la proportion d'iridium est plus grande. Cette poudre est anhydre ainsi que les cristaux. Ce sel est insoluble dans l'alcool, ainsi que celui de potassium, surtout quand on y ajoute de l'éther. Il est d'une grande importance pour le dosage du nitrogène. Il est composé de :

Chlorure de platine. . .	76,02
Chlorure d'ammonium.	23,98 représentant 6,275 de nitrogène.
	100,00

Les autres chlorures doubles n'ont aucune importance.

Digitized by Google

BASES AMMONIACO-PLATINIQUES.

MM. Gros, Reizet, Kane, ont obtenu successivement cinq bases distinctes, ayant des propriétés alcalines plus ou moins développées. En traitant par l'ammoniaque le protochlorure de platine dissous dans l'acide chlorhydrique, il se forme un dépôt composé d'aiguilles vertes qui sont un protochlorure ammoniacal que nous avons déjà cité; mais on obtient ce corps d'une manière plus commode en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution de bichlorure dans laquelle on fait passer un courant de gaz acide sulfureux qui se transforme en acide sulfurique en prenant de l'oxygène à l'eau de la dissolution; l'hydrogène correspondant qui est mis en liberté, s'empare d'une partie du chlore de bichlorure qui se trouve enfin réduit à l'état de protochlorure : on essaye de temps en temps la liqueur avec une dissolution de chlorure d'ammonium, qui donne au précipité jaune tout ce qu'il reste du bichlorure : lorsqu'il ne se forme plus de précipité, on cesse le courant de gaz sulfureux, et l'on ajoute l'ammoniaque. Ce composé est d'une grande stabilité : les acides ne le décomposent que très-difficilement, et par une ébullition prolongée, au moyen de laquelle ils finissent par s'emparer de l'ammoniaque; il passe à une modification jaune, isomérique, en le dissolvant à chaud dans du sulfate ou du nitrate d'ammoniaque : c'est ce composé qui est le point de départ nécessaire pour obtenir les quatre bases ammoniaco-platiniques.

1° En plaçant ce composé dans l'ammoniaque concentrée, il devient d'un blanc jaunâtre : ce nouveau corps se dissout quand on élève la température, et se dépose par le refroidissement en gros prismes, transparents, représentés par la formule $PtCl, N^2H^6 + HO$. Ce nouveau composé, traité par le sulfate d'argent, donne le sulfate de la base qui reste en dissolution : le chlorure d'argent se dépose. Ce sulfate a pour formule $PtO, N^2H^6 + SO^3$. En précipitant l'acide sulfurique par la baryte, on obtient cette base isolée à l'état de monohydrate $PtO, N^2H^6 + HO$, base fortement alcaline, assez énergique pour déplacer l'ammoniaque et absorber l'acide carbonique avec lequel il forme un carbonate neutre, un sesqui et un bicarbonate, contenant chacun 1 équivalent d'eau : cette base peut se combiner à plus forte raison avec les acides plus énergiques. L'oxygène peut, de la même manière que dans les oxydes métalliques simples, y être remplacé par un équivalent de chlore, de brome, d'iode.

Digitized by Google

Cette base, chauffée à + 110°, perd son eau et 1 équivalent d'ammoniaque : le nouveau composé, qui est insoluble dans l'eau, a donc pour formule PtO, NH^3, qui est une base énergique se combinant de même directement avec les acides, et dans laquelle l'oxygène peut aussi être remplacé par l'équivalent de chlore, etc... Ces sels dissous dans de l'ammoniaque caustique se transforment en sels de la première base, que l'on nomme *oxyde biammoniaco-platinique*; la seconde reçoit celui d'*oxyde proto-ammoniaco-platinique*.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorure biammoniaco-platinique, $PtCl, N^2H^6$, avec une petite quantité d'acide nitrique étendu d'eau, il se dégage des vapeurs nitreuses, et l'on obtient par le refroidissement un dépôt cristallin qui est le nitrate d'une nouvelle base dont la formule est $(PtCl, N^2H^6)O, NO^5$: cette base peut donc être nommée *oxyde biammoniaco-chloro-platinique*.

Si l'on se sert d'un grand excès d'acide nitrique, en concentrant la dissolution, on obtient des cristaux aciculaires brillants, peu solubles à froid, dont la composition est représentée par la formule $(PtCl, N^4H^{12})O^5, 2NO^5$; c'est un binitrate d'une base très-énergique qui peut se combiner avec les acides, même avec l'acide carbonique; ses sels sont en général peu solubles et cristallisables.

L'eau mère de ces cristaux donne par une nouvelle concentration de nouveaux cristaux, qui sont le binitrate d'une autre base, dont la formule, tout aussi complexe, est $(PtCl^2, N^4H^{12})O^4, 2NO^5$.

D'autres combinaisons basiques ont encore été obtenues, mais plus encore que celles-ci elles n'offrent qu'un intérêt purement théorique.

BIBROMURE DE PLATINE, $PtBr^2$ = 254,8 ou 3188,6.

Ce composé cristallise confusément, lorsque l'on concentre fortement sa dissolution, qui est d'un brun rouge. On l'obtient en traitant le platine en éponge par un mélange d'acides bromhydrique et nitrique : il forme avec les bromures alcalins des sels doubles, plus solubles que les chlorures; ils sont d'un rouge vif : le bibromure est composé de :

Platine.	38,54
Brome.	61,46
	100,00

Digitized by Google

Les bromures doubles sont composés d'équivalents égaux. Ainsi le bromure de platine de potassium a pour formule KBr, Pt Br^2.

PROTOIODURE DE PLATINE, PtI, = 223,5 ou 2810,2.

C'est à M. Lassaigne que l'on doit ce que l'on connaît sur les combinaisons du platine avec l'iode, qui n'ont pu être obtenues directement. Le protoiodure est pulvérulent, pesant, d'un noir parfait, tachant la peau, inodore, insoluble dans l'eau et l'acool, insipide, un peu soluble dans l'acide iodhydrique seulement : la dissolution est rouge : à + 350°, il est décomposé complétement en iode qui se volatilise et platine. Pour le préparer, on fait bouillir le protochlorure de platine avec une dissolution concentrée d'iodure de potassium. Il est composé de :

Platine.	43,93
Iode.	56,07
	100,00

Cet iodure forme des combinaisons ammoniacales semblables à celles que donne le chlorure.

BIIODURE DE PLATINE, PtI^2 = 348,8 ou 3388,4.

Cet iodure est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool : il a quelquefois l'apparence cristalline et ressemble alors au bioxyde de manganèse en poudre ; autrement c'est une poudre parfaitement noire qui tache la peau ; quand on le dissout dans l'alcool, il finit par se décomposer, et, par l'évaporation on obtient du protoiodure ; il subit la même transformation, en perdant la moitié de l'iode, quand on le chauffe à + 131°. Il est soluble dans l'acide iodhydrique : quand ce dernier en est saturé, et que l'on concentre la dissolution dans le vide sec, on obtient une masse cristalline penniforme, qui est un iodhydrate de biiodure de platine, dont la formule est PtI^2, HI.

Le biiodure de platine se combine avec les iodures alcalins et terreux ; ces sels doubles sont en général très-solubles ; quelques-uns sont déliquescents : ils sont constitués comme les chlorures et les bromures doubles, c'est-à-dire qu'ils contiennent des équivalents égaux des deux chlorures.

Digitized by Google

On obtient un oxyiodure ammoniacal dont la formule est $PtO + PtI^2 + NH^3$, en mettant le biiodure en digestion dans l'ammoniaque jusqu'à ce que la matière soit devenue rouge-cinabre.

Le biiodure de platine est composé de :

Platine.	28,15
Iode.	71,85
	100,00

PROTOSULFURE DE PLATINE, PtS = 114,2 ou 1432.

Le protosulfure de platine est gris; son éclat est métallique, il est dur, cassant : il est décomposé au rouge blanc; chauffé au rouge sombre, au contact de l'air, le soufre brûle et le platine reste seul : on peut l'obtenir directement en faisant passer de la vapeur de soufre sur du platine en éponge chauffé au rouge sombre, ou mieux en chauffant dans une cornue un mélange de chlorure de platine ammoniacal et de fleur de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de soufre ni de chlorure d'ammonium : enfin par voie humide en traitant le protochlorure par un sulfhydrate alcalin. Il est composé de :

Platine.	86,04
Soufre.	13,96
	10,000

BISULFURE DE PLATINE, PtS^2 = 130,2 ou 1632.

Le bisulfure est d'un brun foncé; lorsqu'on le chauffe au rouge dans un creuset couvert, il se change en protosulfure. Chauffé au contact de l'air, il brûle facilement : il se forme de l'acide sulfureux; et, si l'on porte la température au rouge vif, il ne reste que du platine métallique. L'acide nitrique fumant le change en sulfate. Ce sulfure est soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés et dans les sulfhydrates alcalins : il faut une grande quantité de ces réactifs pour obtenir les dissolutions, qui sont brunes.

On prépare ce sulfure en versant lentement la dissolution de bichlorure de platine dans une dissolution de sulfhydrate alcalin, ou bien en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique dans la

Digitized by Google

dissolution du chlorure double de platine et de sodium. On ne peut pas le préparer en chauffant le platine seul avec du soufre; mais, en fondant un mélange de platine divisé avec un carbonate alcalin et du soufre, puis traitant par l'eau bouillante, et ajoutant de l'acide en quantité suffisante pour saturer l'alcali, le bisulfure de platine se dépose : il est alors humide, et ne peut être séché à l'air ; après l'avoir lavé, on le sèche dans le vide. Il est composé de :

Platine.	75,43
Soufre.	24,57
	100,00

SULFATE DE PROTOXYDE DE PLATINE, $PtO, SO^3 = 146,2$ ou 1832.

Ce sel est d'un gris verdâtre, très-soluble dans l'eau, incristallisable : mêlé avec des dissolutions de sulfates alcalins, il forme des sels doubles; celui qui est formé avec la potasse est peu soluble, vert-bouteille quand il est humide, il devient noir par sa dessiccation : on l'obtient en traitant le protochlorure par l'acide sulfurique. Il est composé de :

Protoxyde de platine.	72,64
Acide sulfurique.	27,36
	100,00

Ce sel forme une combinaison avec l'ammoniaque : c'est une poudre blanche, cristalline, contenant 1 équivalent d'eau ; il est soluble à la température de l'ébullition : quand on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, il se décompose en donnant du protochlorure ammoniacal. Il ne perd pas son eau à + 120° ; sa formule est $PtO, SO^3 + NH^3$; on l'obtient en traitant le protochlorure ammoniacal par une quantité de dissolution de sulfate d'argent bouillante, exactement suffisante pour précipiter le chlore.

SULFATE DE BIOXYDE DE PLATINE, $PtO^2, 2SO^3 = 194,2$ ou 2432.

Le sulfate de bioxyde de platine est soluble, non cristallisable : sa dissolution est d'un brun foncé; quand on l'évapore à siccité, à

Digitized by Google

une température modérée, pour ne pas le décomposer, il reste une masse noirâtre. On l'obtient en traitant le bisulfure par l'acide nitrique fumant, puis évaporant à une douce chaleur pour chasser l'excès d'acide, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique : on peut aussi le préparer en traitant le bichlorure, humecté seulement d'un peu d'eau, par l'acide sulfurique, et en chauffant doucement. Il est décomposé à la chaleur rouge.

Ce sel se combine facilement avec les sulfates alcalins : ces combinaisons sont peu solubles à froid. Les sels formés par les sulfates de potasse ou de soude sont bruns; celui qui est produit par le sulfate d'ammoniaque est un peu plus clair; il détone légèrement par la chaleur.

CARBURE DE PLATINE.

Le platine a une affinité assez grande pour le carbone, le bore, le silicium : c'est pourquoi l'on doit éviter autant que possible de chauffer à feu nu les creusets faits avec ce métal. Pour les conserver on doit les placer dans un creuset de terre au fond duquel on met de la chaux ou mieux de la magnésie en poudre, à une hauteur suffisante pour que le creuset de platine, étant posé dessus, ne touche pas les parois du creuset, et que l'on puisse cependant mettre le couvercle du creuset de terre sans qu'il touche celui du creuset de platine (*fig.* 298) : sans cette précaution les creusets sont promptement altérés à leur surface extérieure, qui se couvre ordinairement de soufflures. Si l'on ne peut pas placer ainsi le creuset de platine, comme dans le cas où le fourneau est d'une trop faible capacité, il faut disposer les charbons de telle sorte qu'ils ne puissent pas toucher le creuset. Malgré ces précautions, le platine se combine cependant avec du carbone provenant des gaz. M. Zeise a obtenu une combinaison à proportions définies en chauffant au rouge dans une cornue un produit platinique éthéré : ce composé, qui est pulvérulent, est d'un noir parfait. Ce corps est composé de :

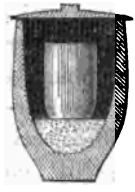


Fig. 298.

Platine.	88,88
Carbone.	11,12
	100,00

Il peut être représenté par la formule PtC^2. On obtient un produit semblable, mais dont l'analyse n'a pas été citée, en faisant bouillir

Digitized by Google

une dissolution d'acide tartrique avec du bichlorure de platine neutre.

On ne connaît pas de combinaisons des oxydes de platine avec l'acide carbonique.

BORURE DE PLATINE.

Le borure de platine fond, à une température très-élevée, en un culot ou en grains grisâtres, cristallins, durs, cassants ; on l'obtient en fondant un mélange d'acide borique vitrifié et mis en poudre avec du platine en éponge et du charbon, que l'on met dans un creuset brasqué pour le chauffer à la forge ou au fourneau à vent : le produit n'est jamais du borure de platine seulement, mais un mélange de carbure et de borure. On ne connaît pas de borate de platine.

SILICIURE DE PLATINE.

Le silicium se combine avec le platine dans les mêmes circonstances que le bore : le produit contient de même un peu de carbure ; il fond au rouge blanc ; il est dur, cassant ; sa cassure grenue indique son état cristallin. Il est très-difficilement attaqué par l'eau régale, parce que l'acide silicique qui se produit, ne le dissolvant pas, forme une croûte qui l'enveloppe et le protége contre l'action de l'acide. On ne connaît pas de silicates de platine.

PHOSPHURE DE PLATINE.

Le phosphore se combine très-facilement avec le platine, et forme avec lui des composés plus fusibles que l'argent ; ils sont blancs, brillants, durs, cristallins ; la proportion de phosphore y varie de 17 à 30 pour 100, selon la température à laquelle le produit a été obtenu. La grande facilité avec laquelle les deux corps se combinent, et la fusibilité du produit, sont les causes pour lesquelles il faut prendre de grandes précautions quand on chauffe un phosphate à une température élevée dans des creusets de platine, parce qu'un petit fragment de charbon peut mettre du phosphore en liberté et causer leur perforation.

ARSÉNIURE DE PLATINE.

L'arsenic a beaucoup d'affinité pour le platine. Lorsqu'on chauffe un mélange de platine et d'arsenic en poudre, la combinaison s'os-

Digitized by Google

père souvent avec production de lumière, et l'arséniure fond : il est blanc, un peu grisâtre, dur, cassant, cristallin : chauffé graduellement au contact de l'air, il est décomposé ; l'arsenic brûle peu à peu ; et l'on doit à la fin élever la température au rouge blanc : il ne reste alors que le platine. C'est au moyen de cet arséniure que Jeanetty, orfévre à Paris, est parvenu le premier à fabriquer des instruments et vases en platine pour les usages des laboratoires et de l'industrie. Pour opérer, Jeanetty fondait le minerai de platine de l'Amérique du Sud, qui était le seul connu alors, avec le double de son poids d'acide arsenieux et un tiers de carbonate de potasse du commerce : l'acide arsenieux oxydait le fer, etc., en se décomposant ; une partie de l'acide se transformait en arsenic et en acide arsénique qui se combinait avec la potasse. L'arsenic libre s'unissait au platine pour former l'arséniure qui formait un culot au fond du creuset ; il était recouvert par la scorie contenant les arséniates de potasse, etc., oxyde de fer, de cuivre. Le culot que l'on obtenait ainsi contenait encore des métaux oxydables ; on le réduisait en poudre pour répéter le traitement de la même manière : on coulait alors l'arséniure en plaques pour chasser l'arsenic par le grillage, que l'on opérait en plusieurs fois : le forgeant entre chacun d'eux pour rapprocher les molécules de platine, il fallait griller d'abord à une faible température pour éviter la fusion qui, devenant moins facile à mesure que la proportion d'arsenic diminuait, permettait de la porter enfin au rouge blanc. La platine obtenu par ce procédé n'était pas pur : il contenait en grande partie les métaux, inoxydables directement, qui l'accompagnent toujours ; aussi n'avait-il pas la malléabilité du platine préparé au moyen du procédé que nous décrirons plus loin, et qui donne le métal aussi pur qu'on puisse le désirer.

PROTOCYANURE DE PLATINE, PtCy = 124,6 ou 1757.

Ce composé est pulvérulent, jaune-verdâtre, insoluble dans l'eau, dans les acides et les alcalis ; il supporte une douce chaleur, à vase clos, sans se décomposer ; mais au contact de l'air le cyanogène brûle, il reste du platine. On ne peut pas obtenir directement ce produit, mais en décomposant par la chaleur, dans une petite cornue de verre, la combinaison de ce corps avec le protocyanure de mercure dont la formule est PtCy + HgCy : sous l'influence de

Digitized by Google

la chaleur, le cyanure de mercure se décompose en cyanogène qui se dégage, et en mercure qui se volatilise : on voit par ce mode de préparation que le protocyanure de platine est beaucoup plus stable que le protocyanure de mercure, et peut résister à la température d'environ 300°, à laquelle celui-ci se décompose. Ce cyanure double s'obtient en dissolvant le protocyanure de mercure dans l'acide nitrique, et en versant très-lentement cette dissolution dans celle d'un cyanure double formé par le bicyanure de platine et le cyanure de potassium : il se forme un précipité bleu qui, lavé par décantation, puis traité par l'acide nitrique, devient blanc; c'est le sel double dont nous parlons, sel tout à fait insoluble dans l'eau, décomposable par l'acide chlorhydrique et les dissolutions des alcalis caustiques. Le protocyanure de platine est composé de :

Platine.	79,13
Cyanogène.	20,87
	100,00

Le protocyanure de platine forme avec l'acide cyanhydrique une combinaison dont la formule est PtCy + CyH. Ce cyanhydrate de protocyanure est soluble, cristallisable. Les cristaux sont d'un jaune-verdâtre à reflets dorés ou cuivreux : ils sont déliquescents, très-solubles dans l'eau et même dans l'alcool absolu. Au-delà de + 100°, les cristaux abandonnent l'acide cyanhydrique; si l'on y ajoute des solutions alcalines pour saturer l'acide, on obtient des sels doubles. On le prépare en mettant en suspension dans de l'eau le sel double de mercure et de platine, dont nous venons de parler, on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique ; PtCy, HgCy + HS = PtCy, CyH + HgS : on sépare le sulfure de mercure par filtration ou mieux par décantation, et l'on concentre la liqueur.

Le protocyanure de platine se combine aussi avec 1 équivalent d'ammoniaque : le produit est une poudre blanche insoluble dans l'eau, mais un peu soluble dans l'ammoniaque : on peut l'obtenir cristallisé de cette dissolution.

PLATINOCYANURE DE POTASSIUM.

Le cyanure de platine se combine avec le cyanure de potassium, et donne un sel qui cristallise en longs prismes rhomboïdaux qui sont jaunes, dans le sens perpendiculaire à l'axe, et blancs, dans le sens de l'axe : ces cristaux contiennent 13,7 pour 100 ou 3 équivalents d'eau; ils s'effleurissent à l'air et deviennent d'un jaune rougeâtre, en aban-

Digitized by Google

donnant une petite partie seulement de leur eau de cristallisation ; on ne peut les rendre anhydres qu'en les chauffant à + 100° : si l'on chauffe un peu fortement à feu nu, le sel devient rouge, fond, puis se décompose. Ce sel est composé comme le ferrocyanure de potassium, et pourrait être nommé *platinocyanure de potassium :* sa formule est KCy, PtCy + 3HO, que l'on pourrait donc écrire aussi K, $PtCy^2$ + 3HO. Lorsqu'on le met en contact avec les sels métalliques, il donne des précipités particuliers, souvent blancs ; avec les sels de protoxyde de fer, on a un précipité bleu clair qui finit par devenir brun-rouge; avec les sels de cuivre, un précipité bleu verdâtre; avec le nitrate de sous-oxyde de mercure, un précipité d'un beau bleu de ciel ; avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, inaltérable à la lumière ; et avec les sels de plomb, pas de précipité. Dans ces réactions le potassium est éliminé et remplacé par l'autre métal. Ainsi, à la place de K, $PtCy^2$, l'on a Cu, $PtCy^2$, etc. On obtient ce beau sel de plusieurs manières : le procédé le plus ordinaire consiste à chauffer un mélange de parties égales de platine en éponge et de ferrocyanure de potassium ; on chauffe au rouge naissant seulement ; si la température était plus élevée, le produit obtenu d'abord se décomposerait : on traite par l'eau, et l'on concentre pour faire cristalliser. On l'obtient aussi en versant une dissolution de bichlorure de platine dans du ferrocyanure de potassium, et évaporant au point de faire cristalliser. Mais ces cristaux doivent être dissous de nouveau pour les purifier par une seconde cristallisation.

On ne connaît pas le bicyanure de platine. Lorsqu'on met le bichlorure de platine en contact avec du cyanure de potassium, le produit que l'on obtient est toujours le protocyanure. Il se fait 1 équivalent de chlorure de potassium ; mais le précipité qui se dépose se dissout par l'ébullition dans l'excès de cyanure alcalin et donne le platinocyanure, il se dégage en même temps du nitrogène et du carbonate d'ammoniaque. On connaît cependant un sel qui a été obtenu par M. Knop, et dont la formule est (KCy, PtCy) + (KCy, $PtCy^2$) ou 2 KCy + Pt^2 Cy^3. Il cristallise en aiguilles rouges qui contiennent 5 équivalents ou 9,94 pour 100 d'eau : leur éclat est métallique ; ils sont solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient en faisant passer du chlore dans une dissolution saturée bouillante de platinocyanure de potassium : le nouveau sel se dépose à mesure qu'il se produit et finit par se prendre en masse d'aiguilles enchevêtrées : on cesse alors de faire passer le chlore dont l'excès décomposerait ce sel.

Digitized by Google

ALLIAGES DE PLATINE.

Le platine peut s'allier facilement avec la plupart des métaux ; aucun de ces alliages n'a été encore utilisé.

Il produit avec le zinc un alliage très-fusible, bleuâtre, facile à réduire en poudre, avec le nickel un alliage fusible, jaune pâle, qui agit sur l'aiguille aimantée : cet alliage prend un beau poli.

L'étain forme avec le platine un alliage fusible, dur, dont la cassure est à gros grains. Une très-petite proportion d'étain suffit pour rendre le platine peu malléable.

L'antimoine donne un alliage fusible, dur, cassant, dont on peut chasser facilement l'antimoine par le grillage, et en forgeant de temps en temps, en élevant de plus en plus la température, on finit par avoir du platine cohérent, comme par le traitement au moyen de l'arséniure ; aussi M. Fon avait-il proposé ce procédé pour l'obtention de ce métal.

Le plomb et le bismuth s'unissent aussi avec une grande facilité au platine, et donnent des alliages très-fusibles que l'on peut séparer en partie au moyen de la liquation.

Le cuivre forme avec le platine des alliages dont la couleur varie selon la proportion dans laquelle ils sont unis : $\frac{1}{25}$ de platine donne au cuivre une couleur rose. Cet alliage est ductile, sa cassure est grenue à grains fins, il est moins altérable à l'air que le cuivre pur. M. Cooper a obtenu un alliage couleur d'or pur, en fondant ensemble platine et 1 de zinc.

Le mercure ne peut s'amalgamer que lorsque le platine est très-divisé sans avoir été forgé ; dès qu'il a subi cette opération, le platine ne se combine plus avec le mercure, c'est pourquoi l'on fait quelquefois les armatures d'eudiomètre à mercure avec ce métal. Mais, si l'on met le mercure en contact avec du platine en éponge et que l'on chauffe, la combinaison s'opère avec production de chaleur, et l'on obtient une masse de la consistance du beurre, qui acquiert de la solidité par le refroidissement.

M. Boettger a fait quelques remarques intéressantes sur cet amalgame : si on le chauffe à une chaleur voisine du rouge sans qu'elle y atteigne, on obtient une masse poreuse, grise, qui est facile à pulvériser, et qui, chauffée alors au rouge, abandonne un nouvelle quantité de mercure : en traitant cette poudre par de l'acide nitrique d'une densité de 1,21 ou 25 degrés de l'aréomètre de Baumé,

Digitized by Google

jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien, il reste une poudre qui contient encore 7 pour 100 de mercure; cette poudre rougit, comme le platine en éponge, dans un courant de gaz hydrogène, et convertit aussi l'alcool en acide acétique.

L'argent s'allie facilement au platine, dont il augmente un peu la dureté; il le rend plus facile à travailler.

L'or s'allie de même avec le platine, qui détruit sa couleur. On se sert quelquefois de cet alliage en bijouterie, sous le nom *d'or blanc*; il contient 20 pour 100 de platine.

On introduit quelquefois du platine dans ce que l'on nomme du *doré*. Cet alliage est alors composé de beaucoup d'argent et de cuivre et de très-peu d'or et de platine; comme on traite ordinairement ces matières par l'acide sulfurique dans l'opération de l'affinage, et que cet acide ne dissout pas le platine, même allié à l'argent, on ne reconnaît pas toujours cette fraude au premier moment, ce n'est que lorsqu'on fait l'essai des lingots d'or qui en proviennent que l'on peut s'en apercevoir, parce qu'alors on se sert d'acide nitrique.

L'iridium, lorsqu'il est allié en petite quantité au platine, lui donne plus de dureté sans détruire sa malléabilité; lorsqu'il n'y en a que quelques centièmes, le platine résiste mieux au feu et aux réactifs : le platine du commerce est souvent dans ce cas.

PALLADIUM, Pd = 53,2 ou 665,2.

Le palladium a été découvert en 1803 par Wollaston, dans les minerais de platine de l'Amérique du sud : il s'y trouve en grains aplatis, blancs, rayonnés, dans lesquels il est presque pur : on le trouve aussi au Hartz; il y est en lames hexagonales : il est en outre à l'état de combinaison avec le platine et quelques-uns des métaux qui l'accompagnent; on l'a trouvé depuis allié à l'or et à l'argent, à Capitania-Propez, puis à Gorgo-Soco au Brésil. Dans cette dernière localité, les grains métalliques sont enveloppés d'une croûte de peroxyde de fer hydraté, qui contient un peu d'oxyde de palladium.

Le palladium est plus blanc que le platine, mais moins que l'argent; sa densité est 11,8; sa chaleur spécifique 0,05927; il fond plus facilement que le platine. Nous en avons fondu dans un de nos creusets un poids de 350^{gr}; il était alors liquide comme de l'eau : il

Digitized by Google

faut la plus haute température de la forge pour y parvenir; on peut le souder, comme le fer et le platine, en le brasant : il est malléable : on peut le réduire en feuilles et en fils fins. Lorsqu'on le chauffe modérément, au contact de l'air, il devient bleuâtre, probablement par suite d'une oxydation superficielle : cette couleur disparaît au rouge blanc. L'acide sulfhydrique est sans action sur ce métal, qui conserve son éclat et sa couleur; les acides sulfurique et chlorhydrique bouillants l'attaquent à peine; l'acide nitrique le dissout facilement, sans qu'il se dégage de gaz bioxyde de nitrogène; si l'on opère à froid, il ne se forme que de l'acide nitreux. Le chlore et l'eau régale le dissolvent rapidement; si l'on met sur une lame de palladium une goutte de dissolution alcoolique d'iode, le métal est noirci. Berzélius indique ce moyen pour le distinguer du platine, qui n'éprouve aucune altération par le même réactif.

On retirait jadis exclusivement ce métal des minerais de platine par un procédé dû à Wollaston; nous en parlerons seulement en décrivant le traitement de cette mine. Maintenant c'est principalement de l'or palladifère du Brésil qu'on le retire pour les besoins du commerce, qui en fait une faible consommation. Pour opérer cette extraction, on fond cet or avec 2 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'argent, afin dobtenir, au moyen de l'inquartation, un alliage facilement attaquable par l'acide nitrique, qui dissout l'argent, le palladium, plus un peu de cuivre, et de plomb qui s'y trouvent ainsi que du platine : tous ces métaux se dissolvent, et l'or reste seul : on décante la dissolution, puis on lave l'or à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et l'on concentre pour chasser l'excès d'acide; on ajoute de l'eau lorsque la dissolution est presque séchée, pour redissoudre, et l'on y verse une dissolution de chlorure de sodium pour précipiter l'argent : la liqueur est filtrée pour séparer le chlorure d'argent; on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique pour précipiter le plomb, et l'on filtre de nouveau; on traite alors par une lame de zinc, qui réduit les métaux restés dans la dissolution. Ces métaux, parfaitement lavés, peuvent être traités par l'acide sulfurique concentré, qui dissout seulement le cuivre à chaud, ou par l'acide nitrique qui dissout le palladium et le cuivre et laisse le platine; dans ce dernier cas, après avoir filtré, on traite par le chlorhydrate d'ammoniaque qui précipite le chlorure double de palladium et d'ammonium en poudre jaune très-peu soluble, qui est lavée à plusieurs reprises avec un peu d'eau distillée; ce sel est ensuite décomposé à la chaleur rouge; le palladium reste alors sous forme d'éponge. Les

Digitized by Google

eaux de lavage, réunies à la dissolution filtrée, qui contient le cuivre, sont traitées par une lame de cuivre après avoir légèrement acidifié la dissolution : on réduit ainsi le peu de palladium qu'elle contient. On peut aussi le faire bouillir avec du formiate de potasse, qui réduit seulement le palladium.

Le palladium n'a encore reçu que peu d'applications ; les dentistes se servent d'un alliage de 9 de palladium et 1 d'argent, alliage bien plus facilement fusible que le palladium seul ; il leur sert pour le montage des dents artificielles, et peut très-bien remplacer l'or. Si son prix n'était pas si élevé, il serait plus souvent employé pour les échelles graduées des instruments de précision ; on ne s'en est servi jusqu'ici que pour quelques instruments d'astronomie : le grand cercle mural de l'Observatoire de Paris a son échelle gravée sur un cercle de ce métal, qui, étant presque aussi blanc que l'argent, permet de lire facilement les divisions, et présente sur ce métal l'avantage de ne pas être noirci par les émanations sulfureuses.

COMBINAISONS DU PALLADIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le palladium forme avec l'oxygène deux combinaisons, qui sont un proto et un bioxyde. On croit, d'après M. Kane, qu'il existe un sous-oxyde dont la formule est Pd^2O. Le premier est le seul que l'on ait obtenu isolé ; les affinités du second, soit pour les acides, avec lesquels il se comporte comme une base, soit pour les alcalis, avec lesquels il agit comme un acide, sont trop énergiques pour que l'on ait pu le séparer exactement.

SOUS-OXYDE, Pd^2O, = 114,4 ou 1430,4.

Suivant M. Kane, si l'on chauffe le protoxyde jusqu'à ce qu'il commence à dégager de l'oxygène, et que l'on ait soin de ne pas laisser la température s'élever trop fortement, on trouve, lorsque le dégagement de gaz a cessé, une poudre noire qui serait l'oxyde en question. Il serait composé, d'après ce chimiste, de :

Palladium.	93,01
Oxygène	6,99
	100,00

Digitized by Google

PROTOXYDE DE PALLADIUM, PdO = 61,2 ou 765,2.

Le protoxyde de palladium anhydre est une poudre d'un gris noirâtre ; il forme un hydrate qui est brun foncé ; lorsqu'on chauffe cet hydrate à la chaleur du rouge naissant, il abandonne son eau : pour le réduire à l'état métallique, il faut le chauffer presque au rouge blanc, ce qui semblerait indiquer dans ce métal une affinité pour l'oxygène supérieure à celle de l'argent. On peut l'obtenir à l'état d'hydrate en décomposant la dissolution de protochlorure de palladium, ou le nitrate de protoxyde, par un excès de carbonate de potasse ou de soude ; le précipité n'est que l'oxyde : l'acide carbonique se dégage. On ne peut pas employer les alcalis caustiques, parce que, si l'on n'en met pas une quantité suffisante, c'est un sel basique qui se précipite, et, si l'on met un excès d'alcali, le précipité se redissout et donne une liqueur incolore. L'oxyde anhydre peut s'obtenir soit en chauffant au rouge naissant l'hydrate parfaitement lavé, soit en décomposant le nitrate de palladium à la même température. Il est composé de :

Palladium.	86,93
Oxygène	13,07
	100,00

BIOXYDE DE PALLADIUM, PdO^2 = 69,2 ou 865,2.

Lorsqu'on traite un sel de bioxyde de palladium ou le bichlorure de ce métal par un alcali caustique ou carbonaté, on obtient un précipité brun-jaunâtre : si l'on n'en met qu'un très-petit excès, et qu'on le verse peu à peu, ce précipité est un hydrate de bioxyde, qui retient une quantité sensible d'alcali : si l'on met un grand excès du réactif, le précipité se redissout d'abord ; la dissolution, qui est brune, devient bientôt gélatineuse et laisse déposer l'oxyde qui est dans le même cas, c'est-à-dire hydraté, et contenant une petite quantité d'alcali que l'on ne peut enlever par les lavages même à chaud ; par le lavage à l'eau bouillante, il ne perd qu'une partie de son eau et devient noir. On ne peut sécher l'hydrate directement sans qu'il se décompose rapidement, la moitié de l'oxygène se dégageant en même temps que l'eau. L'acide chlorhydrique n'agit pas de la même manière quand il est étendu que lorsqu'il est concen-

Digitized by Google

tré. L'acide étendu dégage du chlore ; l'acide concentré n'en dégage pas, et l'on obtient une combinaison de bichlorure de palladium et de chlorure alcalin. Les oxacides ne le dissolvent que difficilement ; les dissolutions sont jaunes. Cet oxyde est composé de :

Palladium.	76,88
Oxygène.	23,12
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE PALLADIUM.

Les deux oxydes de palladium peuvent former des sels ; mais on connaît à peine les combinaisons qui sont produites par le bioxyde ou qui y correspondent.

Les sels de protoxyde forment des dissolutions d'un jaune brunâtre quand elles sont étendues, et brun-rouge quand elles sont concentrées. Les alcalis caustiques y produisent un précipité brunâtre soluble dans un excès de réactif ; cette dissolution est incolore. Les carbonates alcalins en produisent un semblable, avec dégagement d'acide carbonique ; ce précipité n'est pas soluble dans un excès de réactif. L'acide sulfhydrique les précipite en noir ; les sulfures alcalins agissent de même : le précipité n'est pas soluble dans un excès de ces réactifs. Les iodures alcalins les précipite en brun ; si la dissolution est très-étendue, elle se colore en rouge foncé et la précipitation ne s'opère qu'au moyen de l'ébullition. Les chlorures alcalins y produisent un précipité jaune, qui est un chlorure double. Les cyanures alcalins et le cyanure de mercure y produisent un précipité blanc ; le ferrocyanure de potassium donne un précipité gélatineux, brun-jaunâtre quand ils ne contiennent pas de fer ; s'il y en a, le précipité et la liqueur sont d'un beau vert. Le palladium est réduit de toutes ses dissolutions par le phosphore, et par les métaux précédents, excepté l'argent, l'or et le platine. Le sulfate de protoxyde de fer et le protochlorure d'étain les réduisent également à + 100°. Le précipité produit à froid par le protochlorure d'étain est soluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide oxalique donne d'abord un précipité jaune, cristallin, d'oxalate de palladium, dont l'oxyde est bientôt réduit à l'état métallique.

Les sels de bioxyde sont d'un brun-rouge foncé, les alcalis y produisent un précipité brun-rouge, soluble dans un grand excès de réactif ; ils sont peu stables, et sont facilement ramenés à l'état de sels de protoxyde.

Digitized by Google

NITRATE DE PALLADIUM, $PdO, NO^5 = 115,1$ ou $144^o,2$.

Le nitrate de protoxyde de palladium cristallise très-difficilement, et, en plaçant sa dissolution dans le vide sec, on obtient alors des prismes rhomboïdaux d'un jaune-brun; ils contiennent de l'eau de cristallisation : il est extrêmement soluble dans l'eau; si l'on ajoute beaucoup d'eau à cette dissolution, elle se décompose en un sel quadribasique qui se dépose en poudre brune contenant 4 équivalents ou 11,94 pour 100 d'eau.

On obtient facilement ce sel neutre en traitant le palladium par l'acide nitrique, avec ou sans dégagement de gaz, selon la densité de l'acide et la température à laquelle on opère; l'acide de 35 à 40 degrés de l'aréomètre de Baumé le dissout à froid sans dégagement de gaz; il se forme de l'acide nitreux qui reste en dissolution; lorsqu'on fait chauffer, il se dégage du bioxyde de nitrogène.

Le sel neutre, traité à chaud par l'ammoniaque liquide, donne une dissolution incolore qui cristallise, lorsqu'on l'évapore à une douce chaleur, en tables rhomboïdales incolores, anhydres, très-solubles et détonant par la chaleur : ces cristaux sont représentés par la formule $PdO,NO^5 + 2\ NH^3$. Si l'on emploie un excès de nitrate de palladium, la dissolution est colorée en jaune, et donne par sa concentration de petits cristaux de même couleur, qui détonent de même par la chaleur; leur composition est représentée par la formule $PdO, NO^5 + NH^3$. Le nitrate neutre de palladium est composé de :

Oxyde de palladium.	53,13
Acide nitrique.	46,87
	100,00

PROTOCHLORURE DE PALLADIUM, $PdCl = 88,7$ ou $1108,4$.

Ce sel est très-soluble dans l'eau; il cristallise, lorsqu'on concentre fortement la dissolution, en donnant de petits prismes groupés en masse brune : ces cristaux contiennent 2 équivalents ou 16,87 pour 100 d'eau; lorsqu'on veut le dessécher, une partie du chlore se dégage avec la vapeur d'eau, et si l'on chauffe dans une petite cornue de verre, au point de fondre, le produit qui reste est d'un rouge-grenat; c'est alors un sous-chlorure de la formule Pd^2Cl, qui

Digitized by Google

se décompose, quand on veut le dissoudre, en métal et protochlorure; si l'on chauffe au contact de l'air, le produit est un mélange de protochlorure et d'oxychlorure que l'eau décompose en protochlorure qui se dissout, et en oxychlorure insoluble, jaune-rougeâtre. On peut cependant obtenir le protochlorure anhydre, suivant M. Fessenberg, en traitant à chaud le sulfure de palladium par un courant de gaz chlore sec; le chlorure anhydre se sublime en aiguilles rouge clair. On obtient le protochlorure hydraté en traitant le métal par de l'eau régale contenant très-peu d'acide nitrique. Il est composé de :

Palladium.	59,97
Chlore	40,03
	100,00

Ce protochlorure forme avec le protoxyde une combinaison autre que celle que nous avons citée, lorsqu'on traite sa dissolution par un excès de potasse ou de soude caustique suffisant pour dissoudre seulement une partie du précipité, qui est brun foncé, et contient 4 équivalents, ou 11,66 pour 100 d'eau, lorsqu'on ne le chauffe pas au delà de + 100°; cette eau combinée ne peut être éliminée qu'à + 150°. La formule de ce composé est Pd Cl + 3 PdO; il est insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans les acides.

Le protochlorure de palladium se combine avec les chlorures alcalins par le simple mélange de leurs dissolutions, et de même avec la plupart des autres chlorures métalliques; ces chlorures doubles sont tous solubles dans l'eau et presque tous dans l'alcool à 90° degrés de l'alcoomètre. Ceux qui sont produits par le chlorure de potassium et d'ammonium peuvent cristalliser, le premier en prismes jaune-brunâtre, le second en longs prismes vert-olive; celui qui est formé par le chlorure de sodium est déliquescent, incristallisable.

Le protochlorure de palladium peut former aussi des combinaisons avec l'ammoniaque; l'une d'elles, qui a pour formule PdCl + NH^3, s'obtient en versant une dissolution du protochlorure dans de l'ammoniaque : le produit est un précipité rouge-chair, qui ne s'altère pas lorsqu'on le dessèche à froid, et, quand une fois il est sec, il peut être chauffé à + 180° sans éprouver aucune altération; mais si, étant humide, on le chauffe, il devient jaune à + 100°, sans changer cependant de composition : c'est une modification isomérique du même genre que celle de l'iodure de mercure; cette modification jaune peut aussi s'obtenir en faisant bouillir la disso-

Digitized by Google

lution dans laquelle le précipité s'est produit; la liqueur devient brune, et par le refroidissement elle laisse déposer des cristaux jaunes.

Ce chlorure ammoniacal, traité à chaud par une nouvelle quantité d'ammoniaque à chaud, se dissout, et par l'évaporation de la liqueur on obtient des cristaux qui sont des prismes rectangulaires droits, incolores, dont la formule est $PdCl + 2NH^3 + HO$: ces cristaux repris par l'eau se dissolvent facilement, mais ils donnent alors des cristaux cubiques; par une chaleur modérée on leur fait perdre l'eau et la moitié de l'ammoniaque qu'ils contenaient, et l'on revient ainsi à la première combinaison; si on les fait bouillir avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en excès, on obtient un produit pulvérulent, vert-olive qui n'a pas été suffisamment examiné, et qui brûle comme de la poudre écrasée.

Ces chlorures ammoniacaux sont susceptibles de modifications : lorsqu'on les fait bouillir avec une assez grande quantité d'eau, elle donne lieu à la formation d'oxyde de palladium qui reste combiné avec le chlorure ammoniacal. Ces combinaisons offrent trop peu d'importance pratique pour que nous entrions dans plus de détails.

BICHLORURE DE PALLADIUM, $PdCl^2$ = 124,2 ou 1551,6.

On ne connaît ce chlorure qu'à l'état de dissolution, qui est presque noire ; il offre peu de stabilité ; quand on évapore sa dissolution pour la concentrer, la moitié du chlore se dégage, il reste du protochlorure; quand on étend sa dissolution de beaucoup d'eau, il se transforme de même. On l'obtient en traitant le protochlorure sec par de l'eau régale concentrée, en chauffant très-légèrement : il forme avec le chlorure de potassium un sel double très-peu soluble à froid, qui est d'un rouge cinabre; le chlorure d'ammonium donne un produit semblable.

PROTOBROMURE DE PALLADIUM, PdBr = 131,5 ou 1643,5.

Ce protobromure est très-soluble; il cristallise en prismes déliés bruns; quand on veut les dissoudre de nouveau, l'eau les décompose en produisant un sous-bromure; ils sont solubles dans l'alcool. On

Digitized by Google

ne l'obtient que difficilement ; pour le préparer on laisse le palladium en éponge en digestion dans de l'eau chargée de brome. Le bromure de palladium se combine avec les bromures alcalins ; les produits sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le bromure simple est composé de :

Palladium.	49,45
Brome.	50,55
	100,00

Le bromure de palladium se combine avec l'ammoniaque, de la même manière que le chlorure.

PROTOIODURE DE PALLADIUM, PdI = 176,5 ou 2243,4.

L'iodure de palladium est un des sels les plus insolubles ; il est d'un brun-rouge presque noir ; quand on le chauffe en vase clos, il se décompose à + 360°, l'iode se volatilise, le palladium reste à l'état métallique ; il perd d'abord 1 équivalent ou 5 pour 100 d'eau qu'il contient. On l'obtient en traitant la dissolution de protochlorure de palladium par l'iodure de potassium, dont il ne faut pas mettre un excès pour ne pas former l'iodure double, dont la formule est KI + PdI, qui est soluble et cristallisable en cubes d'un beau rouge. L'iodure simple est composé de :

Palladium.	29,8
Iode.	70,2
	100,0

L'ammoniaque peut dissoudre l'iodure de palladium : il y a production de chaleur ; la dissolution est incolore, elle laisse déposer par l'évaporation une poudre cristalline orange, qui, conservée humide, devient d'un beau rouge ; mais, si on l'essore entre plusieurs doubles de papier à filtre et qu'on la place dans le vide sec, elle se dessèche en conservant sa couleur orange : dans les deux cas, sa composition est représentée par la formule PdI + NH^3 ; si pendant la concentration on ajoute de l'ammoniaque, les cristaux qui se forment sont incolores, et sont représentés par PdI + $2NH^3$: ils sont tous solubles.

FLUORURE DE PALLADIUM.

Le fluorure de palladium est brun-noirâtre, presque insoluble dans l'eau, qu'il colore cependant en jaune ; il se dissout difficile-

Digitized by Google

ment dans l'acide fluorhydrique et dans l'ammoniaque. On l'obtient facilement par double décomposition.

SULFATE DE PROTOXYDE DE PALLADIUM, PdO,SO^3 = 101,2 ou 1265,2.

Le sulfate de palladium est extrêmement soluble dans l'eau; il cristallise difficilement, et confusément lorsqu'on réduit la dissolution à la consistance sirupeuse. Ce sel est brun; les cristaux contiennent 2 équivalents ou 15 pour 100 d'eau, que l'on peut éliminer par la chaleur; mais, par l'exposition à l'air, le sel reprend facilement cette eau. Il ne se décompose qu'à la température du rouge naissant, en perdant une partie de l'acide sulfurique qu'il contient, et qui se dégage à l'état d'acide sulfurique anhydre; le sel basique qui reste ne peut être entièrement décomposé qu'au rouge vif. Lorsqu'on verse une dissolution très-concentrée de ce sulfate neutre, par petites parties, dans une grande quantité d'eau, il se forme un précipité; c'est un sel octobasique, qui contient 10 équivalent d'eau; en le chauffant à l'étuve, il en perd 4, qu'il reprend par l'exposition à l'air : ce sel basique est d'un brun noirâtre.

Le sulfate de palladium neutre, en dissolution concentrée, absorbe une grande quantité de gaz ammoniac qui produit d'abord un précipité : on continue le courant de ce gaz jusqu'à ce qu'il soit parfaitement dissous; la liqueur, qui s'échauffe fortement pendant l'absorption du gaz, abandonne par le refroidissement des cristaux prismatiques transparents, incolores, éclatants, contenant 1 équivalent d'eau qu'ils perdent en devenant opaques, ou au moins translucides, lorsqu'on les expose à une douce chaleur; en chauffant un peu plus fortement, la moitié de l'ammoniaque se dégage, et il reste une poudre jaune : la première combinaison a pour formule $PdO,SO^3 + 2NH^3$; la seconde $PdO,SO^3 + NH^3$.

CARBONATE DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Nous avons vu que, si l'on traite un sel de protoxyde de palladium par un carbonate alcalin, il se dégage de l'acide carbonique; cependant dans le premier moment le dégagement n'a pas lieu, il ne se manifeste que lorsque l'on continue à ajouter le carbonate alcalin : dans le premier moment, c'est-à-dire avant que ce gaz com-

Digitized by Google

mence à se dégager, le précipité est d'un jaune clair, puis devient plus foncé et finit par devenir brun; ce précipité retient du carbonate alcalin, qui est entraîné facilement par les lavages; c'est un mélange ou une combinaison de 1 équivalent de carbonate de palladium et de 9 équivalents de protoxyde de ce métal, contenant 10 équivalents d'eau, $PdO,CO^2 + 9\,PdO + 10\,HO$; les acides le dissolvent avec effervescence.

PROTOCYANURE DE PALLADIUM, $PdCy = 79,2$ ou 990,2.

Le palladium possède une affinité si grande pour le cyanogène, qu'il l'enlève à presque tous les autres métaux; mais il peut en même temps se combiner avec quelques-uns d'entre eux, et plusieurs de ces combinaisons sont très-stables : on ne peut les détruire qu'en les faisant chauffer avec un excès de protochlorure de palladium; il est très-peu soluble : si la dissolution de palladium d'où l'on veut le précipiter n'est pas acide, il se dépose immédiatement sous forme d'un précipité blanc un peu grisâtre; mais, si la dissolution de palladium est acide, il ne se forme pas de précipité.

Le cyanure de palladium se dissout facilement dans le cyanure de potassium, et produit un cyanure double qui cristallise en prismes déliés ou en lames qui contiennent 1 équivalent d'eau.

Il forme comme les chlorure, bromure, etc., une combinaison avec l'ammoniaque, dont la formule est $PdCy + NH^3$; ce composé cristallise en paillettes incolores, brillantes, solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid : il ne se décompose pas à la température de + 120°.

Le cyanure de palladium est décomposé à la température rouge; le métal reste pur, à ce qu'il paraît, et non à l'état de carbure. Il est composé de :

Palladium.	67,17
Cyanogène.	32,83
	100,00

BICYANURE DE PALLADIUM, $PdCy^2 = 105,2$ ou 1315,2.

Ce cyanure est très-peu stable, comme la plupart des combinaisons de ce métal qui correspondent au bioxyde : on l'obtient en

Digitized by Google

traitant le sel double formé par le bichlorure de palladium et le chlorure de potassium, par le cyanure de mercure ; il est d'un rouge pâle ; il se décompose rapidement en perdant la moitié du cyanogène qu'il contient.

SULFOCYANURE DE PALLADIUM, Pd, CyS^2.

Le sulfocyanure de palladium est très-soluble dans l'eau, et, si l'on n'avait pas la différence de solubilité du chlorure de palladium et du chlorure d'argent, ce sel serait très-propre à opérer la séparation de ces deux métaux.

SÉPARATION DU PALLADIUM DES MÉTAUX PRÉCÉDENTS.

Le palladium étant réduit par tous les métaux étudiés jusqu'ici, excepté l'argent, l'or et le platine, cette séparation est donc bien facile : le chlorure et le sulfocyanure d'argent étant insolubles, on sépare ces deux métaux facilement; l'or n'étant pas soluble dans l'acide nitrique, on peut les séparer aisément, au moyen de l'inquartation et du départ; quant au moyen de le séparer du platine, nous aurons occasion de l'indiquer en parlant du traitement des minerais platinifères.

RHODIUM, Rh = 52,2 ou 652,1.

Le rhodium se trouve dans tous les minerais de platine, qui n'en contiennent que de très-petites quantités; il se trouve aussi quelquefois allié à l'or dans quelques mines de l'Amérique du Sud. Ce métal a été découvert en même temps que le palladium par Wollaston en 1803. Le rhodium est gris clair; il ressemble beaucoup au platine : sa densité est 10,8 à 11. Il est dur, mais fragile : on peut assez facilement le réduire en poudre. Il semble moins fusible que le platine, et ne se soude que très-difficilement : seul, il est insoluble dans les acides et même dans l'eau régale; pour le rendre soluble, il faut l'allier au platine ou à quelques autres métaux. Il est inaltérable à l'air, même à la température rouge, à moins qu'il ne soit réduit en poudre. Par la voie sèche, il est facilement attaqué au rouge par les alcalis et leurs nitrates, et mieux encore par le bisulfate de potasse : dans le premier cas, on obtient de l'oxyde de rhodium; dans le second,

Digitized by Google

un sulfate double. On en extrait le métal en réduisant par le gaz hydrogène le chlorure double de rhodium et de sodium, dont nous donnerons la préparation au traitement de la mine de platine.

COMBINAISONS DU RHODIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le rhodium forme deux combinaisons avec l'oxygène : un protoxyde RhO, et un sesquioxyde Rh^2O^3.

PROTOXYDE DE RHODIUM, RhO = 60,2 ou 752,1.

Le rhodium a beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène que les métaux précédents de cette section, puisqu'on peut l'oxyder directement en le chauffant au rouge au contact de l'air, quand il est réduit en poudre fine : il devrait pour cette raison être placé entre le mercure et l'argent, ou peut-être même entre le cuivre et le mercure, puisqu'il s'oxyde à une température qui est suffisante pour réduire l'oxyde de ce dernier métal. C'est toujours directement par le grillage du métal au rouge que l'on obtient cet oxyde, qui ne peut former de combinaisons avec les acides, et offre par cette raison peu d'importance; il semble pouvoir se combiner en diverses proportions avec le sesquioxyde, car, lorsque la température n'est pas assez élevée pendant la calcination, ce n'est pas du protoxyde pur que l'on obtient, mais des mélanges ou des combinaisons des deux oxydes en proportions qui varient comme la température, et que l'on peut séparer, ou au moins dont on peut démontrer la présence simultanée. Cet oxyde est composé de :

Rhodium.	86,71
Oxygène.	13,29
	100,00

SESQUIOXYDE DE RHODIUM, Rh^2O^3 = 128,4 ou 1604,2.

Cet oxyde est le seul qui produise des combinaisons avec les oxacides. Lorsqu'il est anhydre, il est presque noir ; à l'état d'hydrate, il est gris-verdâtre ; il contient un équivalent ou 6, 6 pour 100 d'eau. Il est facilement réduit par le gaz hydrogène et par la chaleur seule, lorsqu'elle est portée au rouge blanc; c'est, comme on le voit, le mé-

Digitized by Google

tal limite de ceux dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule. On peut obtenir cet oxyde : 1° par voie humide, en décomposant les chlorures doubles de rhodium et de sodium ou de potassium par un carbonate alcalin, sans en mettre un excès sensible ; on évapore ensuite pour concentrer la dissolution, qui bientôt se prend en gelée; on jette alors la liqueur sur un filtre pour laver le dépôt, qui est le sesquioxyde; mais il retient toujours dans ce cas une certaine proportion d'alcali qu'il est très-difficile de lui enlever. 2° On l'obtient par voie sèche en chauffant au rouge dans un creuset d'argent du rhodium en poudre avec de la potasse et du nitrate de potasse: le métal en s'oxydant augmente beaucoup de volume, la matière devient brune ; lorsque la réaction est terminée, on traite la masse par l'eau, pour laver par décantation, puis on fait digérer le dépôt avec de l'acide chlorhydrique étendu de beaucoup d'eau, pour enlever l'alcali; on jette alors sur un filtre pour laver l'oxyde, qui reste sous forme d'une poudre d'un brun très-foncé. Il est composé de :

Rhodium	79,76
Oxygène.	20,24
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE RHODIUM.

Les sels de rhodium ont en général une couleur rouge quand ils sont en dissolutions concentrées, rose quand elles sont étendues : c'est à cette couleur que ce métal doit son nom; cependant les sels formés par les oxacides ont quelquefois une couleur jaune ou brune. Les alcalis fixes ne produisent pas immédiatement de précipité dans leurs dissolutions, il faut un certain temps pour que cet effet se produise à la température ordinaire ; mais il se forme assez promptement en chauffant jusqu'à l'ébullition ; le précipité est verdâtre. L'ammoniaque se comporte à peu près de même; il ne faut pas porter sa liqueur à l'ébullition; le précipité qui se forme est jaune, ce n'est pas du sesquioxyde, mais sa combinaison avec l'ammoniaque. L'acide sulfhydrique donne un précipité brun, seulement à la température de l'ébullition; les sulfures alcalins agissent de même. Le gaz hydrogène les réduit sous l'influence de la lumière solaire, ou, lorsqu'ils sont secs, si on les expose à une douce chaleur; le fer, le zinc, l'étain, le cuivre, en précipitent le rhodium à l'état métallique, sous forme d'une poudre noire.

Digitized by Google

NITRATE DE RHODIUM, $Rh^2O^3, 3NO^5 = 290,4$ ou 3629,3.

Le nitrate de rhodium est extrêmement soluble; il ne cristallise que très-difficilement; il est d'un rouge foncé, déliquescent. On l'obtient directement en traitant le sesquioxyde par l'acide nitrique; il forme avec le nitrate de soude un sel double cristallisable, d'un beau rouge, très-soluble dans l'eau, et non dans l'alcool: sa formule est $NaO, NO^5 + Rh^2O^3, 3NO^5$. Le nitrate simple est composé de :

Sesquioxyde de rhodium. . . .	44,22
Acide nitrique.	55,78
	100,00

PROTOCHLORURE DE RHODIUM, $Rh\,Cl = 87,7$ ou 1095,3.

Le protochlorure de rhodium est insoluble dans l'eau et même dans les acides nitrique et chlorhydrique; il n'est pas décomposé par les alcalis caustiques ou carbonatés : lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant de gaz hydrogène, il se forme de l'acide chlorhydrique, il reste du rhodium pur. On l'obtient en chauffant le sulfure de rhodium dans un tube, et faisant passer un courant de gaz chlore sec jusqu'à ce qu'on ait transformé tout le soufre en chlorure de soufre, qui distille et laisse le protochlorure de rhodium seul. On le prépare aussi en même temps que le sesquichlorure, en traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde provenant de la calcination du rhodium, qui est presque toujours un mélange des deux oxydes : les deux chlorures sont facilement séparés par l'eau, qui dissout le sesquichlorure. Il est composé de :

Palladium.	59,52
Chlore.	40,48
	100,00

SESQUICHLORURE DE RHODIUM, $Rh^2Cl^3 = 210,9$ ou 2633,8.

Ce chlorure est très-soluble, déliquescent; on ne l'a pas obtenu cristallisé; on peut le sécher sans qu'il se décompose; il est alors en masse compacte, noirâtre; il est déliquescent; sa dissolution est

Digitized by Google

rouge : il ne se décompose qu'à une température assez élevée, en abandonnant tout le chlore sans se changer d'abord en protochlorure. On l'obtient, comme on l'a vu plus haut, en même temps que le protochlorure, en traitant par l'acide chlorhydrique l'oxyde provenant de la calcination du rhodium; la liqueur décantée ou filtrée est évaporée simplement pour concentrer la dissolution, ou au point de dessécher le sel, si l'on veut l'avoir anhydre. Cependant, comme dans ce cas le rhodium peut ne pas être pur, on n'est pas certain d'avoir le sel pur lui-même; c'est pourquoi l'on préfère souvent décomposer, par le fluorure de silicium, le chlorure double de rhodium et de potassium purifié par cristallisation. Il est composé de :

Rhodium.	49,5
Chlore.	50,5
	100,0

Ce chlorure se combine avec les chlorures alcalins; celui qu'il produit avec le chlorure de potassium cristallise en prisme d'un beau rouge, contenant 2 équivalents ou 4,77 pour 100 d'eau de cristallisation, qui ne peuvent être éliminés que par une chaleur sensiblement supérieure à + 100°. Ce sel est très-soluble dans l'eau, et non dans l'alcool. Il a pour formule $KC + Rh^2, Cl^3$. Celui qu'il forme avec le chlorure de sodium cristallise plus facilement que le précédent; il donne de longs prismes d'un beau rouge, contenant 13 $\frac{2}{3}$ équivalents ou 30 pour 100 d'eau : il s'effleurit à l'air sec, et tombe en poudre rouge; lorsqu'on chauffe ces cristaux, ils fondent dans leur eau de cristallisation. Sa formule est $NaCl + Rh^2 Cl^3$. Ces deux sels traités par l'alcool bouillant sont décomposés : le rhodium est réduit en partie à l'état métallique; le sel de soude laisse déposer des aiguilles rouges qui, selon M. Biewend, étant redissoutes dans l'eau, produisent des rhomboèdres presque noirs. On obtient ces deux chlorures doubles en mêlant parties égales de rhodium en poudre et du chlorure alcalin, et en faisant un courant de gaz chlore sur le mélange chauffé au rouge naissant.

Le sesquichlorure de rhodium se combine de même avec le chlorure d'ammonium; le produit, qui ressemble beaucoup au chlorure double formé par le potassium, a cependant une autre constitution : il est représenté par la formule $2\ NH^4\ Cl + Rh^2\ Cl^3 + HO$. Il est moins soluble que celui de sodium. On l'obtient en ajoutant du chlorure d'ammonium à la dissolution du sesquichlorure de rhodium.

Digitized by Google

Les deux chlorures de rhodium se combinent ensemble; le produit est rose, insoluble dans l'eau et les acides. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlore sur du rhodium en éponge provenant de la décomposition de l'un de ses chlorures doubles alcalins; ce chlorure est sous forme de poudre : il peut être représenté par la formule $2\,RhCl + Rh^2Cl^3$. Sa composition est :

Rhodium.	54,07
Chlore.	45,93
	100,00

SULFURE DE RHODIUM, $Rh^2\,S^3$ = 154,4 ou 1904,2.

Le sulfure de rhodium peut être obtenu : 1° par voie humide : dans ce cas il est pulvérulent et noir, quand il est sec; 2° par voie sèche : alors, si l'on a chauffé à une haute température dans une forge, il est en masse fondue, d'un gris bleuâtre, ayant l'éclat métallique. Si l'on chauffe ce sulfure au contact de l'air, le soufre brûle seul, le métal reste pur. Pour l'obtenir par la voie humide, on verse un sulfure alcalin dans la dissolution du chlorure double de rhodium et de sodium; le précipité ne se produit qu'au moyen de la chaleur; on filtre et lave, puis on sèche à l'étuve. Lorsqu'on veut le préparer par la voie sèche, on chauffe au rouge un mélange de rhodium en poudre ou de chlorure de rhodium ammoniacal avec du soufre, puis on donne un fort coup de feu pour fondre le sulfure produit. Il est composé, d'après la formule, de :

Rhodium.	68,91
Soufre.	31,09
	100,00

Vauquelin avait trouvé par une analyse : rhodium, 75; soufre, 25.

SULFATE DE RHODIUM, $Rh^2O^3, 3SO^3$ = 350,4 ou 3104,3.

Le sulfate de rhodium est très-soluble, déliquescent; on ne peut le faire cristalliser; sa dissolution est d'un rouge-brun quand elle est concentrée; le sel desséché est en masse boursouflée brune : il est alors difficilement soluble, mais à la longue il se dissout entièrement; exposé à l'air humide, il se liquéfie et se dissout ainsi plus facilement

Digitized by Google

que quand on le traite par l'eau. On obtient ce sulfate en traitant par l'acide nitrique fumant le sulfure de rhodium obtenu par voie humide : la dissolution s'opère avec dégagement de vapeurs nitreuses ; il se forme un dépôt pulvérulent noirâtre, qui est le sulfate neutre ; la liqueur est colorée en rouge ; elle contient un peu de sulfure en dissolution dans l'acide nitrique excédant. On décante la dissolution et l'on traite le dépôt par l'eau, ou mieux on le laisse exposé à l'air humide après l'avoir lavé rapidement. Il est composé de :

Sesquioxyde de rhodium.	61,66
Acide sulfurique.	38,34
	100,00

Lorsqu'on chauffe du rhodium en poudre avec du bisulfate de potasse, à la chaleur rouge sombre, dans un creuset de platine ; une partie de l'acide sulfurique formant le bisulfate se décompose en acide sulfureux qui se dégage, et oxygène qui oxyde une partie du rhodium ; cet oxyde se combine avec la portion de l'excès d'acide sulfurique non décomposé. Lorsque cette réaction est achevée ; on peut couler la matière, la mettre en poudre pour la placer de nouveau dans le creuset, et l'humecter d'acide sulfurique, afin de recommencer la réaction au besoin, ou simplement en laissant le mélange en digestion : la masse fondue est rouge s'il y a peu de rhodium, et presque noire si elle en est saturée ; on le traite alors par l'eau bouillante, car l'eau froide le dissout très-lentement. On se sert souvent de ce sel double pour obtenir le sesquioxyde de rhodium, en le mêlant avec un excès de carbonate de potasse sec et chauffant au rouge ; puis on traite par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse, l'excès de carbonate, et laisse l'oxyde de rhodium.

On peut obtenir deux autres combinaisons de ces deux sulfates : 1° en décomposant le sesquichlorure de rhodium et de potassium par l'acide sulfurique : le nouveau sel, peu soluble, se dépose en grande partie en poudre d'un jaune foncé ; ce qui reste en dissolution la colore en jaune.

2° En traitant le même chlorure double par l'acide sulfureux, avec lequel on le laisse en digestion : on voit la couleur rouge primitive s'éclaircir peu à peu ; il se dépose une poudre jaune clair, peu soluble à froid ; on lave à froid, puis on sèche : le sel double est alors blanc. Dans l'eau-mère il reste du protoxyde de rhodium provenant de la réaction de l'acide sulfureux.

Le phosphore et l'arsenic se combinent facilement avec le rho-

Digitized by Google

dium à la chaleur rouge ; le phosphure et l'arséniure qui en résultent sont fusibles ; ils sont grisâtres, leur éclat est métallique ; ils sont insolubles dans les acides ; chauffés au rouge au contact de l'air, le phosphore et l'arsenic brûlent seuls.

ALLIAGES DU RHODIUM.

Le rhodium se combine facilement avec la plupart des autres métaux à une température suffisamment élevée ; les alliages dans lesquels on fait entrer, avec 1 partie de rhodium, 3 parties de bismuth, de plomb ou de cuivre, se dissolvent entièrement dans l'eau régale.

On n'a pas réussi à l'amalgamer ; il forme avec l'argent un alliage blanc, plus dur que l'argent, mais cependant il peut être laminé ; en l'unissant à l'or, il n'en change pas sensiblement la couleur ; celui qui est composé de 83 d'or et de 17 de rhodium a la même couleur que l'or. Dans ce cas, le rhodium peut s'amalgamer en même temps que l'or.

Ce métal et ses combinaisons ont peu d'importance. On a fait cependant des becs de plumes métalliques avec ce métal. Nous verrons au traitement de la mine de platine comment on le sépare des autres métaux.

OSMIUM, Os = 99,5 ou 1244,2.

L'osmium a été découvert en 1803 par M. Tennant. On le trouve dans les minerais de platine, à l'état de combinaison avec l'iridium et le rhuténium ; il est sous forme de grains, souvent comprimés et comme lamelleux et cristallins, quelquefois même en cristaux assez distincts pour qu'on puisse reconnaître qu'ils dérivent d'un dodécaèdre triangulaire ; ils sont plus blancs que les grains de platine, très-durs ; leur densité varie de 19,6 à 21. Les minerais de l'Oural en contiennent souvent des grains assez volumineux.

L'osmium n'a pas pu être fondu ni volatilisé aux plus hautes températures des forges ; on peut cependant l'obtenir en lames ou feuilles métalliques, d'un gris bleuâtre ; ces lames, quoique flexibles et élastiques, peuvent être réduites facilement en poudre. A la température ordinaire, l'air et l'oxygène sont sans action sur ce métal ; on peut même le chauffer à + 100°, sans qu'il absorbe

Digitized by Google

l'oxygène; mais, au rouge, il se combine facilement avec ce gaz, et donne des vapeurs abondantes d'une combinaison qui a des propriétés acides assez prononcées, et que l'on nomme acide osmique; ces vapeurs ont une odeur très-forte de raifort. Le chlore se combine avec l'osmium à chaud; lorsqu'on le chauffe dans un courant de vapeur de soufre ou de phosphore, il se combine avec ces corps avec production de lumière. Lorsque l'osmium a été obtenu par voie humide et qu'il a été seulement séché, il est facilement attaqué par l'acide nitrique, surtout quand il est fumant; l'eau régale le dissout également, mais il est alors à l'état d'acide osmique, et non de chlorure; ce qui montre que c'est l'acide nitrique et non le chlore qui agit dans ce cas, comme lorsqu'on ne se sert que d'acide nitrique : en chauffant, l'acide osmique se volatilise.

On obtient facilement ce métal en réduisant ses combinaisons salines par un des métaux précédents, excepté l'or et les métaux qui ont été étudiés après; l'argent peut même le réduire. Dans ce cas, le métal est en poudre floconneuse, bleuâtre, qui, lavée et séchée, est d'un gris foncé presque noir; sous le brunissoir il prend l'éclat métallique. Celui que l'on obtient en réduisant un des sels par le mercure est tellement combustible que, si on met le feu sur une de ses parties, il continue à brûler comme de l'amadou, et se change en acide osmique, qui se volatilise entièrement en répandant son odeur spéciale. Lorsqu'on l'obtient en réduisant l'un des oxydes par la voie sèche, il présente les mêmes caractères; cependant, si l'on fait passer simultanément des vapeurs d'acide osmique et du gaz hydrogène dans un tube chauffé au rouge, le métal est alors solide; il a l'éclat métallique.

COMBINAISONS DE L'OSMIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'osmium forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons, dont une est probablement un oxyde salin, et deux de véritables acides. La facilité avec laquelle ce métal s'unit directement à l'oxygène devrait le faire placer comme le rhodium dans un autre rang; mais les combinaisons des deux métaux avec les divers autres corps présentent tant d'analogie avec celles des autres métaux qui accompagnent le platine, que, malgré cette oxydabilité directe, tous les chimistes les rangent à côté de ce groupe métallique. C'est presque une nécessité, par suite de la présence simultanée de ces métaux dans les minerais platinifères, qui fait que l'his-

Digitized by Google

toire de chacun d'eux s'y trouve intimement liée, comme on le verra quand nous traiterons de l'extraction du platine. Ces oxydes, au nombre de cinq, sont le protoxyde OsO, le sesquioxyde Os^2O^3, le bioxyde OsO^2, l'acide osmieux OsO^3 et l'acide osmique OsO^4.

PROTOXYDE D'OSMIUM, OsO = 107,5 ou 1344,2.

Le protoxyde d'osmium sec est noir; hydraté, il est pulvérulent et d'un vert noirâtre; il est très-facilement réduit à chaud par les corps combustibles, il y a même détonation; mais, quand on le chauffe seul à l'abri du contact de l'air, au rouge sombre, il perd seulement son eau s'il est à l'état d'hydrate, mais il ne se réduit pas : le gaz hydrogène le réduit même à froid; quand il est à l'état d'hydrate, il se dissout lentement dans les acides, et forme des sels dont les dissolutions sont vertes. Tel qu'on peut l'obtenir, il n'est jamais parfaitement pur; il retient toujours une petite quantité de la potasse ou de la soude au moyen desquelles on l'a précipité. On le prépare en traitant, par la potasse, de préférence, le sel double formé par le protochlorure d'osmium et le chlorure de potassium; l'excès de potasse que l'on doit employer pour opérer la décomposition complète retient un peu d'oxyde en dissolution qui est colorée en jaune. Il est composé de :

Osmium.	92,56
Oxygène.	7,44
	100,00

SESQUIOXYDE D'OSMIUM, Os^2O^3 = 223 ou 2788,4.

Cet oxyde est noir quand il est hydraté, et brun quand il est anhydre; il retient toujours une petite quantité d'ammoniaque, et lorsqu'on le chauffe, il fuse, et dégage du nitrogène et de l'eau; l'oxyde est réduit, l'acide formique ne le réduit pas quand il est en dissolution dans les acides; il est soluble dans les carbonates de potasse et de soude sans que l'ammoniaque se dégage. Cet oxyde a une telle affinité pour l'ammoniaque que, si on le dissout dans un acide et qu'on le précipite par la potasse ou la soude caustiques, le précipité est toujours la combinaison de ces deux corps; on ne le connaît donc pas

Digitized by Google

à l'état de pureté, et il n'est pas certain même que ce soit l'oxyde simplement uni à l'ammoniaque, dont la proportion n'a pas été d'ailleurs déterminée. On le prépare en chauffant à + 30° de l'acide osmique sursaturé par l'ammoniaque; sa composition est donc plutôt hypothétique que vraie, et est calculée par analogie. Il présente une anomalie assez extraordinaire; ses combinaisons ne sont réduites ni par le fer ni par le zinc. Il est représenté par :

Osmium.	89,24
Oxygène	10,76
	100,00

BIOXYDE D'OSMIUM, OsO^2 = 115,5 ou 1444,2.

Cet oxyde peut être obtenu pur; c'est une poudre noire quand il est anhydre comme lorsqu'il est hydraté; chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air, il n'éprouve aucune altération; mais au contact de l'air il passe, comme le métal et les oxydes précédents, à l'état d'acide osmique qui se volatilise; chauffé avec les corps combustibles, il est instantanément réduit avec détonation. Il ne se dissout que très-difficilement dans les acides quand il vient d'être obtenu par voie humide, autrement il y semble presque insoluble; il produit cependant des sels. C'est toujours au moyen du sel double formé par le bichlorure d'osmium et le chlorure de potassium qu'on le prépare : 1° par voie humide, en traitant la dissolution du chlorure double par du carbonate de potasse ou de soude; à froid la décomposition ne s'opère qu'avec beaucoup de lenteur, mais à chaud le précipité se produit immédiatement : ce précipité retient une petite quantité d'alcali que l'on peut lui enlever en le lavant avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique; 2° par voie sèche, en chauffant dans une cornue un mélange intime du chlorure double et de carbonate de soude secs. Il y a toujours formation d'une certaine quantité d'acide osmique par l'action de l'air renfermé dans l'appareil; ce que l'on éviterait en chassant d'abord l'air, ce qui s'obtient facilement en remplaçant le carbonate alcalin par le bicarbonate dont on introduit une petite quantité au fond de la cornue avant d'y placer le mélange : le bicarbonate se décomposant bien avant la température à laquelle la réaction s'opère, chasse sensiblement l'air de l'appareil; il ne se forme alors qu'une très-faible quantité d'acide osmique. Quand la réaction est terminée, on laisse re-

Digitized by Google

froidir, puis on traite par l'eau, qui dissout le chlorure alcalin et l'excès de carbonate, et laisse le bioxyde qui doit aussi dans ce cas, être lavé avec de l'eau acidifiée avec un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'eau pure, et séché. Il est composé de :

Osmium.	86,15
Oxygène.	13,85
	100,00

ACIDE OSMIEUX, OsO^3 = 123,5 ou 1544,2.

L'acide osmieux n'a pu être isolé de ses combinaisons salines, qui ont une teinte rosée; ces combinaisons ne peuvent même être obtenues directement, mais seulement en traitant les dissolutions aqueuses d'osmiates de potasse ou de soude par un peu d'alcool, qui par son action réductive enlève 1 équivalent d'oxygène à l'acide osmique. Cet acide est composé de :

Osmium.	80,57
Oxygène.	19,43
	100,00

ACIDE OSMIQUE, OsO^4 = 131,5 ou 1644, 2.

Cette combinaison est celle qui a le plus de tendance à se former, et c'est la plus importante; le métal ou tous les autres oxydes chauffés au contact de l'air se transforment en acide osmique; cet acide est très-volatil; il fond vers + 70° en un liquide incolore, limpide, qui par le refroidissement se prend en masse cristalline; avant la chaleur rouge il entre en ébullition, et les vapeurs en se condensant produisent de longues aiguilles et même des prismes transparents, incolores et d'un vif éclat; en le vaporisant, il répand une odeur extrêmement vive, âcre, qui rappelle celles du raifort et du chlorure de soufre. Sa vapeur a une action très-énergique sur les voies respiratoires, les organes olfactifs et les yeux, sur lesquels elle produit un sentiment de brûlure; elle agit même très-violemment sur la peau, et Bréant, qui a longtemps été exposé à ces vapeurs dans sa fabrique de platine, avait fini par être atteint d'une sorte d'affection dartreuse aussi douloureuse qu'incommode. On voit, d'après ce

Digitized by Google

que nous venons de dire, qu'en faisant des expériences sur ce corps il est nécessaire de prendre les plus grandes précautions pour se mettre à l'abri de ses vapeurs. L'eau en dissout de grandes quantités, quoique très-lentement; cette dissolution a l'odeur de l'acide; elle ne rougit pas la teinture de tournesol. L'acide osmique se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther, mais après quelque temps l'osmium réduit se dépose; l'action est plus prompte sous l'influence de la lumière solaire. L'hydrogène ne réduit pas l'acide osmique à froid; les corps organiques, surtout ceux qui sont riches en carbone et hydrogène, le réduisent facilement; il tache la peau. Lorsqu'on traite la dissolution aqueuse d'acide osmique par un des métaux étudiés avant l'argent, une partie de l'acide osmique est réduite; le métal, oxydé à ses dépens, se combine avec la portion d'acide osmique non décomposée; si l'on ajoute préalablement un acide, la réduction est complète. On a vu en effet que l'acide osmique était un acide très-faible, car il ne rougit pas la teinture de tournesol; l'acide que l'on a ajouté doit donc se combiner de préférence avec l'oxyde métallique produit par la réduction. Ses combinaisons avec les bases sont alors peu stables, il ne peut pas décomposer les carbonates, et, si l'on chauffe les sels qu'il forme, il se réduit en vapeurs et la base reste libre, à moins qu'elle ne soit un alcali : dans ce cas, même à la chaleur rouge, l'acide osmique ne peut pas être complétement éliminé. Il est composé de :

Osmium.	75,61
Oxygène	24,39
	100,00

Lorsqu'on traite la dissolution aqueuse d'acide osmique par une dissolution de noix de galle, ou mieux par de l'acide sulfureux, la liqueur se colore peu à peu en jaune, puis elle brunit, et finit par devenir d'un bleu pur extrêmement foncé, d'une aussi belle nuance que le sulfate d'indigo; à ce moment l'odeur d'acide osmique a disparu. En évaporant la dissolution à siccité, on a pour résidu une masse qui reste molle, et cependant se fend en divers sens; pendant l'évaporation l'acide sulfureux en excès se volatilise en même temps que l'eau; l'acide sulfurique produit reste, on peut l'enlever en partie par le lavage à l'eau; il entraîne un peu d'oxyde bleu en dissolution : dès que l'acide que l'on peut séparer est enlevé, l'eau n'en dissout plus, et, si on le dessèche complétement, elle ne peut plus avoir d'action sur lui; mais, si on le conserve humide, elle peut le dis-

Digitized by Google

soudre. Ce corps n'est pas seulement un oxyde spécial de l'osmium, car il contient toujours une certaine proportion d'acide sulfurique. Quand on le chauffe dans une petite cornue de verre, il passe un peu d'eau et de l'acide osmique; il se sublime une assez grande proportion du composé bleu, et il reste de l'osmium dans le fond de la cornue; il conserve la forme des fragments du composé bleu, et avec l'éclat métallique. On ne connaît pas exactement la composition de ce produit, dont le zinc ni le fer ne peuvent réduire l'osmium à l'état métallique, mais à l'état du sulfure, et seulement en petite quantité; ce qui semble démontrer que c'est une combinaison particulière, qui n'est probablement pas un sulfate, mais peut-être un acide copulé, composé d'acide osmique et d'acide sulfurique. On ne sait s'il peut se combiner avec les alcalis; néanmoins, quand les carbonates alcalins ou les alcalis caustiques sont ajoutés à sa dissolution avant qu'elle ait été évaporée, ils ne la troublent pas, et, si l'on sature l'alcali par l'acide chlorhydrique, le précipité bleu se produit; ce qui semblerait confirmer l'hypothèse d'un acide copulé, que nous avons mise en avant.

CARACTÈRES DES SELS D'OSMIUM.

Ces sels sont très-peu connus; leur couleur varie selon qu'ils sont produits : ils sont jaunes ou verts quand ils sont produits par le sesquioxyde d'osmium, roses ou rouges quand c'est par le bioxyde. On reconnaît facilement leur présence en les mêlant avec un peu de carbonate de soude sec, et en chauffant dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin : la flamme devient plus brillante, et l'on perçoit l'odeur de l'acide osmique.

NITRATES D'OSMIUM.

Le proto et le sesquioxyde d'osmium se combinent avec l'acide nitrique. On obtient la combinaison du premier en traitant par l'acide nitrique le protoxyde hydraté. On peut l'obtenir neutre; il est très-soluble, incristallisable; la dissolution est verte; quand on l'évapore elle laisse une masse verte qui ressemble à un vernis translucide. La seconde peut s'obtenir directement et même par double décomposition, parce qu'il est très-peu soluble dans l'eau à froid; il est sensiblement plus soluble à chaud. Si l'on évapore la dissolution et que l'on dessèche à une douce chaleur, ce sel reste en poudre; si l'on chauffe un peu fortement, il brûle avec déflagration.

Digitized by Google

PROTOCHLORURE D'OSMIUM, $OsCl = 135$ ou 1687,4.

Le protochlorure d'osmium est d'un beau vert; il est volatil, soluble; la dissolution est verte; si l'on étend la dissolution de beaucoup d'eau, elle se décompose; l'osmium se dépose en poudre grise très-volumineuse. On l'obtient en même temps que le bichlorure, en faisant passer un courant de gaz chlore sec sur de l'osmium placé dans un tube chauffé à la lampe à alcool; le bichlorure, plus volatil, se dépose plus loin que le protochlorure, qui se sublime en aiguilles entrelacées. Il est composé de :

Osmium.	73,71
Chlore	26,29
	100,00

SESQUICHLORURE D'OSMIUM, $Os^2Cl^3 = 305,5$ ou 3818.

On ne connaît ce sel qu'à l'état de combinaison avec le chlorure d'ammonium. On l'obtient en saturant par l'acide chlorhydrique le sesquioxyde dissous dans l'ammoniaque et évaporant la liqueur; le sel double est en masse noirâtre dont la dissolution est d'un brun jaunâtre; il est soluble dans l'alcool; le fer et le zinc sont sans action sur ce sel double.

Berzélius, en dissolvant en même temps du proto et du bichlorure d'osmium dans du chlorure de potassium, obtint un sel qui cristallisa en prismes d'un brun clair, dont la dissolution était d'un vert jaunâtre; ce sel tachait la peau comme l'acide osmique, quoiqu'il n'en eût pas l'odeur; il était réduit par l'alcool dans lequel on le dissolvait. Il n'a pu reconnaître en quoi ce sel diffère du chlorure double précédent, dont il doit être l'analogue.

BICHLORURE D'OSMIUM, $OsCl^2 = 170,5$ ou 2130,6.

Nous avons vu qu'en chauffant l'osmium dans un courant de gaz chlore on obtenait en même temps le proto et le bichlorure qui se séparaient par suite de la plus grande volatilité de celui-ci; ses vapeurs se condensent à l'extrémité du tube sous forme d'une poudre d'un rouge foncé; si le chlore n'est pas parfaitement sec, entre ce

Digitized by Google

dépôt et celui de protochlorure, on trouve quelques petits cristaux jaunes qui sont du bichlorure hydraté, fusibles à + 30°. La poudre anhydre attire l'humidité de l'air et prend l'aspect cristallin, mais elle reste rouge : ces cristaux ne sont pas fusibles comme ceux qui se sont produits dans le tube. Ces deux sels, qui ne sont probablement qu'une modification isomérique, sont solubles dans l'eau, qu'ils colorent en jaune; si l'on ajoute beaucoup d'eau, il se produit d'abord du protochlorure qui la colore en vert, puis enfin l'osmium métallique se dépose. Il est composé de :

Osmium.	58,36
Chlore.	41,64
	100,00

Ce chlorure forme avec le chlorure de potassium un sel double, très-soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune; cette dissolution prend une nuance verdâtre par la concentration et finit par cristalliser en octaèdres bruns. Ce sel n'est pas soluble dans l'eau qui contient d'autres sels en dissolution; il n'est pas soluble dans l'alcool, et, quand on en ajoute à la dissolution aqueuse très-concentrée, le sel se précipite en poudre cristalline rouge foncé; la liqueur reste cependant colorée en jaune par une petite quantité de sel qui reste en dissolution. L'acide sulfureux ne réagit pas sur ce sel; l'acide nitrique le décompose à chaud en transformant l'osmium en acide osmique qui se volatilise. Ce sel double a pour formule $KCl + OsCl^3$. On ne peut pas l'obtenir par le mélange des deux sels. Pour le préparer on fait passer un courant de gaz chlore sec dans un mélange à parties égales d'osmium et de chlorure de potassium placé dans un tube de verre chauffé à la lampe à alcool; lorsque la réaction est terminée, la matière, qui ne fond pas, devient noire, et par le refroidissement elle devient d'un rouge assez vif.

TRICHLORURE D'OSMIUM, $OsCl^3$ = 206 ou 2573,8.

Ce chlorure, qui correspond à l'acide osmieux, n'a pas été obtenu libre; on ne le connaît que combiné avec le chlorure d'ammonium : la dissolution est rose quand elle est très-étendue; quand elle est un peu concentrée elle est d'un brun pourpre. Ce sel est soluble dans l'alcool, qu'il colore de même; cette dissolution ressemble à celle du permanganate de potasse. La chaleur ne décompose pas

Digitized by Google

cette dissolution : on peut distiller l'alcool sans qu'il y ait réaction. Pour le préparer on sature l'acide osmique avec l'ammoniaque ; puis, après un peu de temps, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, enfin du mercure ; le mélange est maintenu en digestion pendant quelques jours à l'abri de la chaleur et de la lumière ; l'odeur d'acide osmique disparaît ; on décante la liqueur pour l'évaporer. Dans cette réaction, l'acide osmique abandonne son oxygène pour produire 3 équivalents d'eau et 1 équivalent de protoxyde de mercure, NH^3, $OsO^4 + 3HCl + Hg = OsCl^3, NH^3 + 3HO + HgO$.

SULFURE D'OSMIUM.

L'osmium forme avec le soufre les mêmes combinaisons qu'avec l'oxygène. Ces deux corps ont une très-grande affinité l'un pour l'autre : lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre un mélange d'osmium et de soufre, dès que ce dernier est réduit en vapeurs, le métal se combine avec production de lumière. Les sulfures OsS, Os^2S^3, OsS^2, OsS^3 s'obtiennent en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur les chlorures correspondants ; il faut sursaturer la liqueur d'acide sulfhydrique et exposer la liqueur à une chaleur de + 50°. Le sulfure OsS^4 s'obtient en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide osmique ; le sulfure, quoique formé, ne se dépose pas et colore la liqueur en brun ; pour le faire précipiter il faut y ajouter un acide. Ce sulfure séché, puis chauffé dans une cornue, se décompose avec incandescence et décrépitation ; il perd une partie du soufre : le produit qui reste peut être représenté par la formule Os^2S^5.

Tous ces sulfures sont attaqués à froid par l'acide nitrique, qui oxyde le métal et le soufre en même temps, et produit ainsi des sulfates qui leur correspondent ; si l'acide est très-concentré et que l'on chauffe, on produit de l'acide osmique et des bisulfates.

Le protosulfure est composé de :	Osmium. . .	86,08
	Soufre. . . .	13,92
		100,00
Le sesquisulfure est composé de :	Osmium. . .	80,48
	Soufre. . . .	19,52
		100,00
Le bisulfure est composé de :	Osmium. . .	75,57
	Soufre. . . .	24,43
		100,00

Digitized by Google

Le trisulfure est composé de :	Osmium. . .	67,34
	Soufre. . . .	12,66
		100,00
Le persulfure est composé de :	Osmium. . .	60,73
	Soufre. . . .	39,27
		100,00
Enfin le sulfure restant après l'action de la chaleur en vase clos sur le persulfure est composé de :	Osmium. . .	71,22
	Soufre. . . .	28,78
		100,00

SULFATES D'OSMIUM.

Ces sels sont en général très-solubles et ne cristallisent pas ; cependant le sulfate de protoxydè, évaporé en consistance irupeuse, laisse par le refroidissement une masse un peu cristalline d'un brun très-foncé ; celui qui est formé par le sesquioxyde laisse par l'évaporation une masse noire qui a l'apparence d'un vernis ; quand on veut le dissoudre de nouveau, il se transforme en sel acide qui se dissout et en sel basique brunâtre insoluble. Le sulfate de bioxyde ne cristallise pas, et reste après la concentration sous forme d'extrait d'un brun jaunâtre, qui se dissout sans se décomposer et colore la liqueur en jaune ; les alcalis n'y produisent pas de précipités.

PHOSPHURE D'OSMIUM.

Cette combinaison se produit lorsqu'on fait passer de la vapeur de phosphore sur l'osmium chauffé plus ou moins fortement ; la réaction s'opère avec production de lumière. Si le métal n'a pas été fortement chauffé, le phosphure est noir, sans éclat, mais sous le brunissoir il prend l'éclat métallique et une couleur grise ; exposé à l'air, il devient quelquefois incandescent sans produire de flamme ni d'odeur d'acide osmique ; après cette action il reste une masse qui est du phosphate du protoxyde d'osmium, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique faible sans décomposition à froid ; la dissolution est verte ; si l'on chauffe, l'osmium est transformé en acide osmique. Lorsque la préparation du phosphure a été opérée à la chaleur rouge, le phosphure est blanc, et présente l'éclat métallique. On ne connaît pas exactement la composition de ces phosphures.

Digitized by Google

ALLIAGES D'OSMIUM.

On connaît à peine les alliages de ce métal, qui offrent par eux-mêmes peu d'intérêt; on sait qu'il peut s'allier avec la plupart des métaux sans leur enlever leur ductilité, si la proportion d'osmium n'est pas trop forte; en général, ils sont solubles dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. Celui qu'il produit avec l'or est très-malléable.

IRIDIUM, Ir = 98,7 ou 1,233,2.

Ce métal a été découvert en même temps que l'osmium par Tennant, en 1803, en traitant l'osmiure d'iridium ; ce chimiste a pris ce nom d'après les différentes couleurs que présentent ses dissolutions salines, qui sont roses, rouges, pourpres, jaunes, vertes ou bleues, et représentent ainsi les couleurs de l'arc-en-ciel. Ce métal se trouve combiné avec l'osmium, ainsi que nous l'avons dit en parlant de ce dernier métal, et dans les grains de platine; M. G. Rose l'a aussi trouvé allié seulement avec le platine; dans cet alliage naturel on trouve 20 pour 100 d'iridium. Il est quelquefois en grains cristallisés en octaèdres réguliers, dont la densité est 22,8, c'est-à-dire supérieure à celle du platine pur, d'où l'on peut conclure que la densité de ce métal doit être plus grande.

L'iridium est plus difficile à fondre que le platine; on ne peut pas le braser comme ce métal; on lui donne cependant de la cohésion en le comprimant d'abord, pulvérulent et humide, entre plusieurs doubles de papier à filtre, puis sous une presse énergique; enfin en le chauffant ensuite au rouge-blanc dans une bonne forge: quoique cohérent, il est encore très-poreux, car, dans ce cas, sa densité n'est que de 16 environ; il peut cependant dans cet état prendre le poli, il est alors blanc grisâtre. On n'a pu le fondre que par l'action du courant d'une pile très-énergique ou au chalumeau d'oxygène et d'hydrogène : le globule que l'on obtient ainsi est d'un blanc d'argent très-éclatant; mais l'iridium n'est certainement pas pur, car sa densité n'est encore que 18,7 ; à moins que celle de l'alliage naturel de ce métal et du platine, qui est 22,8, ne soit due à ce que les deux métaux en se combinant éprouvent une très-grande condensation, car, en prenant 22 comme densité absolue du platine, la moyenne pour cet alliage serait 20,35 au lieu de 22,8; il es

Digitized by Google

clair que le métal fondu doit être une combinaison entre lui et le carbone et le silicium du support en charbon. Lorsque le métal a été fortement chauffé, il est inaltérable à l'air et à la température rouge; il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ni par l'eau régale, quand il n'est pas allié avec d'autres métaux; mais lorsqu'il est allié avec le platine, il se dissout en assez grande quantité dans l'eau régale. Le chlore se combine avec lui à la chaleur rouge; si l'on mêle préalablement le métal avec du chlorure de potassium, on obtient un chlorure double; chauffé au rouge avec de la potasse ou du nitrate de potasse, et mieux avec un mélange de ces deux corps, il se transforme en peroxyde qui se combine avec l'alcali.

On peut obtenir l'iridium métallique par voie humide, en ajoutant à la dissolution de son chlorure du formiate de soude : si on laisse en digestion pendant quelque temps à une douce chaleur, on voit la liqueur se troubler, et bientôt le métal se dépose en flocons noirs; on l'obtient aussi en traitant le sesquioxyde d'iridium par l'acide formique; il se dégage de l'acide carbonique pendant la réaction. Dans ce cas, le métal est en poudre noire qui ressemble au noir de fumée et tache de même; il condense alors les gaz aussi facilement que le noir de platine, et enflamme facilement le gaz hydrogène. On l'obtient par voie sèche, en calcinant le chlorure double ammoniacal.

COMBINAISONS DE L'IRIDIUM AVEC L'OXYGÈNE.

L'iridium forme avec l'oxygène quatre combinaisons : un protoxyde, IrO; un sesquioxyde, Ir^2O^3; un bioxyde, IrO^2; enfin un peroxyde, IrO^3, qui se comporte comme un acide faible. On les obtient tous en décomposant les chlorures correspondants par les alcalis ou leurs carbonates.

PROTOXYDE D'IRIDIUM, IrO = 106,7, ou 1,333,2.

Cet oxyde anhydre est noirâtre, pesant; quand il est hydraté, il il est d'un gris verdâtre : cet hydrate se dissout facilement dans les acides; les dissolutions sont vertes. Quand il est anhydre il s'y dissout difficilement. L'hydrate se dissout aussi dans les alcalis : aussi, en opérant la précipitation, ne faut-il employer qu'un très-léger excès de ces réactifs : la dissolution alcaline est colorée en pourpre. Lors-

Digitized by Google

qu'on traite par un alcali l'hydrate obtenu, il se dissout, ainsi que nous l'avons dit : la dissolution alors est d'un jaune verdâtre. L'hydrate perd son eau à la chaleur rouge, mais l'oxyde n'éprouve aucune altération ; il perd seulement la propriété de se dissoudre dans les acides. L'hydrogène réduit facilement cet oxyde à une température voisine du rouge. Il est composé de :

Iridium.	92,5
Oxygène.	7,5
	100,0

SESQUIOXYDE D'IRIDIUM, Ir^2O^3 = 221,4 ou 2,766,4.

Cet oxyde est pulvérulent, d'un noir bleuâtre ; il n'est pas décomposé au rouge-cerise ; mais, chauffé au rouge vif, il perd le tiers de son oxygène et devient protoxyde ; le gaz hydrogène le réduit même à froid. Lorsqu'on l'obtient par précipitation du sesquichlorure, il absorbe lentement l'oxygène et se transforme en bioxyde ; mais en le lavant rapidement avec de l'eau bouillie préalablement, on peut empêcher cette transformation ; malgré ces lavages, il retient toujours un peu d'alcali. Ce précipité passe facilement à travers les filtres ; il se dissout dans les acides, les dissolutions sont presque noires. L'oxyde qui est obtenu par la voie sèche, se combine en partie avec l'alcali, si l'on calcine l'iridium avec l'alcali et le nitre : ce composé est soluble et colore la dissolution en brun jaunâtre. Le précipité que donne l'ammoniaque retient de même un peu de cette base, et, lorsqu'on le chauffe, il se réduit presque instantanément avec projection, sans bruit cependant.

Cet oxyde se combine avec les bases comme avec les acides ; il peut même produire avec elles des combinaisons neutres. Quand on opère par la voie sèche, son affinité comme acide est assez puissante pour qu'il décompose les carbonates à la chaleur rouge. Le bisulfate de potasse est sans action sur cet oxyde, même à la température rouge ; les combinaisons de cet oxyde ne peuvent être filtrées que sur l'absinthe, parce que les corps organiques réduisent le sesquioxyde à l'état de protoxyde. Lorsqu'on le chauffe avec des corps organiques ou les autres corps très-avides d'oxygène, il est réduit avec détonation.

On obtient facilement cet oxyde par voie sèche, en chauffant au

Digitized by Google

rouge naissant un mélange de chlorure double d'iridium et de potassium avec son poids de carbonate de potasse ou de soude dans un creuset d'argent; on ne doit pas se servir d'un creuset de platine, qui serait facilement attaqué; après la réaction, pendant laquelle l'acide carbonique se dégage, le sesquioxyde d'iridium reste mélangé avec du chlorure de potassium: on enlève ce sel au moyen de l'eau à chaud, on lave par décantation, et le sesquioxyde d'iridium reste sous forme d'une poudre d'un noir bleuâtre. Il est composé de :

Iridium.	89,16
Oxygène.	10,84
	100,00

BIOXYDE D'IRIDIUM, IrO^2 = 114,7 ou 1433,2.

Cet oxyde est bleu; pendant longtemps on a pensé que ce composé était non pas le bioxyde libre, mais seulement une combinaison de sesqui et de protoxyde. Il se combine facilement avec les oxacides, et produit des sels dont les dissolutions sont jaunes; la dissolution opérée dans l'acide chlorhydrique est bleue. Cet oxyde se produit spontanément lorsqu'on sature par un acide la dissolution de la combinaison formée par le sesquioxyde et un alcali; le précipité absorbe peu à peu l'oxygène de l'air et devient bleu: c'est un hydrate qui contient 2 équivalents ou 13,56 pour 100 d'eau. On l'obtient aussi en décomposant le sesquichlorure par un alcali, sans en mettre un excès; il est réduit par les mêmes corps et aussi facilement que sesquioxyde. Il est composé de :

Iridium.	86,05
Oxygène	13,95
	100,00

PEROXYDE OU TRITOXYDE D'IRIDIUM, IrO^3 = 122,7 ou 1.5332.

Cet oxyde retient toujours de l'alcali que l'on ne peut lui enlever par les lavages. On l'obtient toujours par voie humide: il est à l'état d'hydrate, qui est jaune brunâtre ou verdâtre; on ne peut le dessécher par la chaleur, car il perd son oxygène en même temps que l'eau; la décomposition est presque instantanée, et la matière est

Digitized by Google

projetée. L'hydrate humide se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ; la dissolution, qui est jaune, devient d'un rouge vif par sa concentration à l'état sirupeux. On obtient cet oxyde en décomposant le trichlorure d'iridium par un alcali, dont il faut éviter de mettre un excès sensible. Il est composé de :

Iridium.	80,44
Oxygène.	19.56
	100,00

CARACTÈRES DES SELS D'IRIDIUM.

Les différents oxydes d'iridium sont susceptibles de produire des sels qui se distinguent les uns des autres par leurs couleurs différentes ; ils ont été d'ailleurs fort peu étudiés. Nous aurons occasion d'en citer quelques-uns de spéciaux, en parlant des méthodes que l'on suit pour séparer ce métal des autres métaux qui se trouvent dans le minerai de platine.

Les sels produits par le protoxyde d'iridium sont d'un vert foncé tirant souvent sur le brun ; ceux du sesquioxyde sont bruns : la couleur est si intense, dans les dissolutions concentrées, que celles-ci en sont presque opaques ; les alcalis y produisent un précipité noirâtre.

Les sels du bioxyde en dissolutions étendues sont jaunes ; concentrées, elles sont d'un rouge assez foncé pour sembler opaques ; les alcalis ne les précipitent pas, mais l'iodure de potassium y produit un précipité presque noir. Quand ces sels sont secs, ils sont également noirs. Le tritoxyde n'a pas encore été combiné avec les oxacides ; le chlorure qui y correspond donne une dissolution rose.

NITRATE DE PROTOXYDE D'IRIDIUM, IrO, NO^5.

Le protoxyde est le seul qui forme une combinaison avec l'acide nitrique ; ce sel est incristallisable, il est vert ; sa dissolution, lorsqu'elle est très-concentrée, est d'une nuance si foncée qu'elle paraît noire. On obtient ce sel en calcinant l'iridium très-divisé avec du nitrate de potasse ; lorsqu'on dissout la matière après la réaction, la liqueur est d'une couleur pourpre ; par l'évaporation, elle prend la couleur verte. Il peut former un sel double avec le nitrate de potasse.

Digitized by Google

PROTOCHLORURE D'IRIDIUM, $IrCl = 134,2$ ou $1676,4$.

Le protochlorure d'iridium, quand il a été obtenu par voie sèche, est insoluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique; le protochlorure qui a été préparé par voie humide s'y dissout assez facilement. Il est décomposé à la chaleur rouge; le chlore se dégage entièrement. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlore sur de l'iridium en poudre; chauffé au rouge, le métal augmente sensiblement de volume et se transforme en une poudre vert olive. On l'obtient plus facilement encore en mêlant préalablement l'iridium avec un chlorure alcalin; mais, dans ce cas, on obtient des chlorures doubles qui peuvent cristalliser. Le chlorure double d'iridium et de potassium a pour formule $KCl + IrCl$; il est soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; sa dissolution est d'un vert foncé; lorsque la dissolution aqueuse est saturée à l'ébullition, le sel double se dépose par le refroidissement en masse grenue cristalline. Le sel double produit par le chlorure de sodium a pour formule $NaCl + IrCl$; il est vert, déliquescent, soluble dans l'alcool. Le chlorure double ammoniacal, a la même constitution que les deux précédents : sa formule est $NH^4Cl + IrCl$; il ressemble beaucoup au sel double produit par le chlorure de potassium : on peut facilement les obtenir en ajoutant à la dissolution concentrée du protochlorure d'iridium les dissolutions de chlorures alcalins en quantité convenable. Le protochlorure simple est composé de :

Iridium.	73,55
Chlore.	26,45
	100,00

SESQUICHLORURE D'IRIDIUM, $Ir^2Cl^3 = 303,9$ ou $3,796,0$.

Ce chlorure est incristallisable; lorsqu'il est desséché à une douce chaleur, il est en masse noirâtre; il est un peu déliquescent, très-soluble; sa dissolution est d'un brun-jaunâtre, qui est si foncé quand elle est concentrée qu'elle semble opaque; lorsqu'on le chauffe un peu fortement, il perd du chlore qui s'empare de l'hydrogène de l'eau qu'il retenait : il reste une matière brune, insoluble dans l'eau, qui est probablement un oxychlorure.

Le sesquichlorure d'iridium se combine, comme le précédent, avec

Digitized by Google

les chlorures des autres métaux, et surtout des métaux alcalins. Ceux que donnent les chlorures de potassium et d'ammonium se ressemblent parfaitement; ils n'ont pas été obtenus cristallisés; ils sont très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Celui que produit le chlorure de sodium est soluble dans l'alcool comme dans l'eau. Dans les divers sels doubles, il y a 2 équivalents de chlorure alcalin et 1 de sesquichlorure d'iridium ; leurs dissolutions sont d'un brun rougeâtre excessivement foncé.

On obtient le sesquichlorure d'iridium simple en traitant par l'acide chlorhydrique le sesquioxyde hydraté; on peut aussi l'obtenir par voie sèche, en chauffant dans une petite cornue de verre le protochlorure : ce sel se décompose, et laisse sublimer une matière jaune brunâtre, qui est le sesquichlorure anhydre, mais il ne s'en produit ainsi qu'une très-petite quantité. Il est composé de :

Iridium.	64,95
Chlore.	35,05
	100,00

BICHLORURE D'IRIDIUM, $IrCl^2$ = 169,7 ou 2.120,6.

Le bichlorure d'iridium n'a pas été obtenu cristallisé; quand on évapore sa dissolution, qui est jaune rougeâtre, à la température de + 40°, on obtient une masse noire en apparence; mais, en regardant par transmission, on voit à travers les parties les plus minces que la couleur est rouge. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Ce chlorure se combine comme les précédents avec les chlorures alcalins; le sel double que donne le chlorure de potassium est peu soluble dans l'eau à froid, assez soluble dans l'eau bouillante : cette dissolution refroidie lentement laisse déposer le sel en octaèdres anhydres qui paraissent noirs ; il est complétement insoluble dans l'eau qui contient du chlorure de potassium en dissolution. Ce sel, traité par l'ammoniaque étendue d'eau, devient bleu. Le sel double contenant du chlorure de sodium peut aussi cristalliser, il est très-soluble; celui que donne le chlorure d'ammonium est très-peu soluble à froid, et se dépose des dissolutions bouillantes en poudre ou en octaèdres, selon que le refroidissement est rapide ou lent. Ces cristaux sont anhydres. Ce sel a un pouvoir colorant très-considérable; il suffit de 1 partie de ce sel pour donner une nuance rouge très-sen-

Digitized by Google

sible à 40,000 parties d'eau ; nous avons vu que le chlorure double de platine et d'ammoniaque, qui est jaune, était coloré en rouge brique quand il contenait une très-faible proportion de ce sel double d'iridium. Ces chlorures doubles sont réduits par l'acide sulfureux à l'état de chlorures doubles de protochlorure d'iridium : ils contiennent 1 équivalent du chlorure alcalin et 1 de bichlorure d'iridium.

On obtient le bichlorure d'iridium par plusieurs procédés ; le plus simple consiste à traiter le métal en poudre fine, ou ses oxydes, par l'eau régale à la température de l'ébullition. Il est composé de :

Iridium.	58,16
Chlore.	41,84
	100,00

TRICHLORURE D'IRIDIUM, $IrCl^3 = 205,2$ ou 2,563,8.

Ce sel est très-soluble, incristallisable ; sa dissolution est d'un brun-noirâtre ; il est facilement réduit, à + 100°, à l'état de bichlorure. On l'obtient en traitant un oxyde ou une chlorure d'iridium quelconque par un excès d'eau régale, en ayant soin de ne pas élever la température au delà de + 50°. Il se combine comme les précédents avec les chlorures alcalins, dont les dissolutions sont roses tirant sur le pourpre. Le chlorure double que donne le potassium peut cristalliser en prismes rhomboïdaux terminés par un biseau ; ils sont bruns : ils contiennent 3 équivalents du chlorure alcalin et 1 de trichlorure d'iridium. Le trichlorure simple est composé de :

Iridium.	48,1
Chlore	51,9
	100,0

BIIODURE D'IRIDIUM, $IrI^2 = 349,3$ ou 4,389,6.

Cet iodure est le seul qui soit connu ; il est noir, pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans les acides : la chaleur le décompose ; l'iode se volatilise, l'iridium reste seul. On l'obtient en traitant par l'iodure de potassium la dissolution du bichlorure dans l'acide chlorhydrique. Il est composé de :

Digitized by Google

Iridium.	28,25
Iode.	71,75
	100,00

SULFURES D'IRIDIUM.

L'iridium forme avec le soufre des combinaisons qui correspondent à tous les oxydes de ce métal. Aucun d'eux ne se comporte comme un sulfacide énergique : ce sont plutôt des sulfobases.

PROTOSULFURE D'IRIDIUM, $IrS = 114,7$ ou 1,433,2.

L'iridium se combine facilement avec le soufre lorsqu'on fait passer la vapeur de ce corps sur le métal chauffé au rouge; mais de cette manière on ne peut pas parvenir avec certitude à produire parfaitement même le protosulfure. Lorsqu'on veut le préparer par la voie sèche, il faut fondre un mélange d'iridium en poudre avec un carbonate alcalin sec et du soufre; on continue la fusion jusqu'à ce que l'alcali soit transformé en sulfure, puis on traite par l'eau la matière refroidie : le produit pulvérulent insoluble est le protosulfure. Mais il est plus facile de l'obtenir en traitant le protochlorure par l'acide sulfhydrique. La facilité avec laquelle le soufre se combine avec l'iridium à la chaleur rouge est utilisée pour opérer la séparation de ce métal de l'osmium. Le protosulfure est composé de :

Iridium.	86,05
Soufre.	13,95
	100,00

SESQUISULFURE D'IRIDIUM, $Ir^2S^3 = 245,4$ ou 2088,4.

Ce sulfure s'obtient, ainsi que les suivants, en traitant par l'acide sulfhydrique les chlorures correspondants aux sulfures que l'on veut obtenir. Celui-ci est composé de :

Iridium.	80,44
Soufre.	19,56
	100,00

Digitized by Google

Le bisulfure $IrS^2 = 130,7$ ou 1,633,2 est composé de :

Iridium.	75,52
Soufre.	24,48
	100,00

Enfin le trisulfure, $IrS^3 = 146,7$ ou 1,833,2 est composé de :

Iridium.	67,28
Soufre.	32,72
	100,00

SULFATE DE PROTOXYDE D'IRIDIUM, $IrO, SO^3 = 146,7$ ou 1,833,2.

Ce sel, très-soluble dans l'eau, est vert-jaunâtre foncé ; il ne cristallise pas : lorsqu'on évapore sa dissolution, elle laisse une masse amorphe d'un vert brunâtre. On l'obtient en traitant l'hydrate de protoxyde par l'acide sulfurique. Il est composé de :

Protoxyde d'iridium.	72,73
Acide sulfurique.	27,27
	100,00

SULFATE DE BIOXYDE D'IRIDIUM, $IrO^2, 2\ SO^3 = 194,7$ ou 2,433,2.

Ce sulfate est extrêmement soluble dans l'eau, et même dans l'alcool ; il ne cristallise pas ; sa dissolution est jaune-rougeâtre, en l'évaporant en consistance sirupeuse, elle devient jaune ; quand on veut le dessécher, il perd une partie de l'acide en même temps que l'eau ; il reste une matière brune, qui est un sulfate basique que l'on obtient aussi lorsqu'on grille un des sulfures d'iridium : la dissolution du sulfate neutre n'est pas précipitée par les alcalis. On l'obtient en traitant le bisulfure d'iridium par l'acide nitrique ; on chauffe seulement assez pour chasser l'excès de cet acide. Il est composé de :

Bioxyde d'iridium.	58,91
Acide sulfurique.	41,09
	100,00

Digitized by Google

CARBURE D'IRIDIUM, IrC^4 = 122,7 ou 1533,2.

L'affinité de l'iridium pour le carbone est si considérable qu'en chauffant les oxydes de ce métal dans un courant de gaz hydrogène carboné, ou de vapeur d'un carbure d'hydrogène, ou d'éther, l'oxyde est réduit par l'hydrogène, et le carbone s'unit au métal; il y a production de lumière, ce qui est dû aussi bien à la combustion de l'hydrogène qu'à la formation du carbure; il se forme même quand on chauffe l'iridium au centre de la flamme d'une lampe à alcool : la surface du métal se recouvre de tubercules en forme de choux-fleurs, noirs, tachant les doigts, sans éclat. Chauffé au contact de l'air, il brûle; c'est pourquoi, lorsqu'on le prépare au moyen de ce dernier procédé, on doit projeter le fragment de métal dans l'eau en le sortant de la flamme, sans quoi la combustion commencerait immédiatement, et il brûlerait comme de l'amadou : il se détache alors en poussière qui ressemble à du noir de fumée. Il est composé de :

Iridium.	80,44
Carbone..	19,56
	100,00

PHOSPHURE D'IRIDIUM.

La combinaison de phosphore et d'iridium, que l'on est parvenu à obtenir, n'est pas à proportions définies, ce qui se présente souvent pour les phosphures métalliques. L'affinité des deux corps l'un pour l'autre est assez grande pour que la combinaison s'opère avec production de chaleur; le produit a l'aspect métallique. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en iridium métallique et phosphate de protoxyde de ce métal : on le prépare en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de l'iridium divisé, chauffé au rouge naissant.

ALLIAGES.

Les alliages d'iridium ont peu d'importance en ce qu'ils ne sont l'objet d'aucune application; ils sont en général ductiles lorsque les métaux que l'on combine avec l'iridium le sont eux-mêmes. On ne peut opérer ces combinaisons qu'à des températures très-élevées.

On trouve dans les minerais de platine des grains qui ne sont composés que d'un alliage d'iridium, d'osmium et de ruthénium, métal découvert depuis quelques années, mais qui ne s'y trouve

Digitized by Google

qu'en petite quantité, car c'est en moyenne 6 à 7 pour 100. Les grains anguleux et de petite dimension de l'alliage naturel peuvent être substitués avantageusement aux fragments de fil de platine pour faciliter les distillations.

L'iridium, en s'alliant à l'or, ne lui ôte pas beaucoup de sa ductilité, et rend sa couleur seulement un peu plus pâle : la séparation de ces deux métaux s'opère facilement par l'eau régale, qui ne dissout que l'or; mais un semblable procédé est inapplicable lorsqu'il s'agit d'opérer sur de grandes quantités de matière. Depuis que l'on fond de grandes quantités d'or des nouvelles mines de la Californie et de l'Australie, on a observé que les cendres des diverses monnaies de l'Amérique et de l'Europe donnaient par la coupellation un alliage qui contenait toujours des proportions notables d'iridium. M. d'Hennin est arrivé, après quelques essais, à trouver qu'en fondant ces cendres avec du flux noir, du borax, de l'arséniate de soude, de la litharge et de la craie, on obtenait : 1° un culot inférieur, contenant le plomb, l'or et l'argent seulement; 2° au-dessus un culot contenant l'arsenic, l'iridium et le fer que renferment toujours ces cendres; 3° enfin, à la partie supérieure, une scorie contenant les flux vitrifiés. L'addition de la craie a été jugée nécessaire pour faciliter, par le dégagement de gaz, le mélange des matières pendant la fusion, et rendre ainsi les réactions plus parfaites : cet effet est dû aux affinités relatives des divers corps les uns pour les autres. Les proportions du mélange qui ont donné les meilleurs résultats sont les suivantes :

12,5 de cendres iridifères,
15,0 de flux noir,
14,0 de craie,
2,5 d'arseniate de soude,
20,0 d'un mélange dans les proportions ordinaires de borax, crème de tartre, charbon et litharge.

Si l'opération réussit aussi bien en grand qu'au laboratoire, elle sera d'une grande utilité, car on traite, seulement à Paris, 20,000 kilogrammes de ces cendres venant d'Amérique.

RUTHÉNIUM, Ru = 51,7 ou 646.

Ce métal est gris; il ne fond et ne s'agrége même pas à la chaleur blanche; sa densité est 8,6; il ressemble tellement en tous points à

Digitized by Google

l'iridium qu'on ne l'en avait pas distingué ; l'eau régale ne l'attaque que difficilement ; il a cependant plus d'affinité pour le chlore que n'en offrent l'iridium et l'osmium. On l'obtient à l'état métallique, en réduisant son sesquioxyde par un courant de gaz hydrogène à la chaleur du rouge sombre.

SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM, Ru^2O^3 = 127,4 ou 1,592.

Cet oxyde est le plus important; c'est celui que l'on obtient avec le plus de facilité : il est d'un beau noir velouté. On l'obtient en traitant le sesquichlorure brut par l'ammoniaque, et chauffant à + 50°. Il entraîne avec lui un peu d'oxyde d'osmium, qui rend sa couleur brune plutôt que noire. On le fond au creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre, et, lorsque la matière est refroidie, on la traite par de l'eau privée d'air par l'ébullition dans un flacon qui doit être exactement rempli et bouché ; il se forme une dissolution jaune orange que l'on décante après vingt-quatre heures ; on sature la potasse au moyen de l'acide nitrique ; l'oxyde pur se dépose alors en poudre noire. Il est composé de :

Ruthénium.	81,16
Oxygène.	18,84
	100,00

Les divers oxydes du ruthénium sont tous noirs ou d'un bleu intense.

SESQUICHLORURE DE RUTHÉNIUM. Ru^2Cl^3 = 209,9 ou 2,521,6.

Ce sel est très-soluble, sa dissolution est rouge; lorsque les dissolutions sont étendues, elles sont jaune-orangé : il se combine avec les chlorures alcalins. Pour retirer le rhuténium de l'alliage naturel, on produit le chlorure double de ruthénium et de sodium en faisant passer un courant de gaz chlore humide sur l'alliage en poudre mêlé avec la moitié de son poids de chlorure de sodium, et chauffé au rouge dans un tube de porcelaine; lorsque l'on termine la réaction, on laisse refroidir, et l'on traite la matière par l'eau pour dissoudre le chlorure double : il est toujours mêlé de chlorure d'osmium ; on précipite le sesquioxyde par l'ammoniaque à la chaleur de + 50°. On lave ce

Digitized by Google

précipité par décantation, et on l'introduit dans une petite cornue avec de l'acide nitrique pour changer l'oxyde d'osmium en acide osmique que l'on élimine par l'ébullition : si cette purification n'est pas suffisante, on fond le résidu avec de la potasse et du nitre, comme cela a été indiqué pour la préparation de l'oxyde, et l'on peut reproduire le chlorure en le traitant par l'acide chlorhydrique par voie sèche ou par voie humide. Il est composé de :

Ruthénium.	49,26
Chlore.	50,74
	100,00

Le chlorure double de ruthénium et d'ammonium peut s'obtenir facilement en ajoutant une dissolution de chlorure d'ammonium à celle du sesquichlorure de ruthénium; il se dépose en grains cristallins, dont la formule est $2NH^4 Cl + Ru^2 Cl^3$.

TRAITEMENT DE LA MINE DE PLATINE.

Le minerai de platine que l'on extrait des sables est toujours un mélange de grains de différente nature; de minerai de platine proprement dit, d'or, d'osmiure d'iridium et de ruthénium, de fer oxydulé, de fer titané, de fer chromé, de zircone, etc. La densité considérable des trois premières espèces de grains permet de les séparer des autres par le lavage à grande eau, de telle sorte qu'il ne reste plus de fer chromé, ni titané, ni de zircone en quantité notable.

On sépare l'or soit par l'amalgamation, soit par l'eau régale faible à froid, qui n'attaque ni le minerai de platine ni l'osmiure d'iridium. Les grains de platine contiennent toujours du fer et très-souvent du cuivre, et en outre de l'osmiure d'iridium indépendant de celui qui est à l'état de grains cristallins distincts. Les grains de platine ont des aspects différents, selon les localités d'où ils proviennent, et, de plus, les uns sont magnétiques, les autres ne le sont pas. Les proportions des divers corps dont ils sont composés varient un peu, comme on peut le voir par le tableau suivant qu'en a donné Berzélius :

Digitized by Google

	NICHNE-TAGILSK. SIBÉRIE.		Gerobla-gobal. SIBÉRIE.	AMÉRIQUE DU SUD.		
	Magnétique.	Non-magnétique.		Antioquia	Choco.	Pinto.
Platine	78,94	73,58	86,50	84,30	86,15	84,34
Iridium	4,87	2,35	»	1,46	1,09	2,58
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium	»	»	»	1,03	0,97	0,19
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Fer	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Cuivre	0,70	5,20	»	0,74	0,40	»
Osmiure d'iridium, etc.	1,96	5,30	1,40	0,72	2,01	1,87
	98,65	100,86	98,47	98,08	101,16	101,29

La séparation du platine de ce mélange de tant de corps se fait de la manière suivante. Le minerai est introduit dans une cornue tubulée en verre bouchant à l'émeri, à laquelle on adapte un ballon, qui doit être soigneusement refroidi, pendant l'opération, par un faible courant d'eau. On introduit, par la tubulure de la cornue, de l'eau régale composée de 3 parties d'acide chlorhydrique, 1 d'acide nitrique, et d'une petite quantité d'eau, dans le but d'éviter la dissolution de l'iridium; on chauffe légèrement pour faciliter la réaction pendant laquelle il se dégage des vapeurs dont on doit se garantir avec le plus grand soin, parce que l'acide osmique, qui s'y trouve toujours mêlé, exerce une action très-vive sur la plupart des organes et même sur la peau : il faut non-seulement que l'appareil soit disposé sous une cheminée tirant bien, mais mieux encore dans une sorte de niche disposée dans la cheminée, et qui est garnie d'une porte vitrée fermant bien; cette niche est munie d'un petit fourneau disposé dans la paillasse; il prend l'air par le cendrier placé au-dessous, et détermine un tirage qui fait passer forcément les vapeurs par la cheminée. Dans la plupart des laboratoires il existe une disposition semblable pour l'évaporation des liqueurs acides; mais pour cette opération elle est indispensable. La fermeture vitrée permet de suivre la marche de l'opération; pendant la réaction, une partie de l'acide distille sans avoir réagi : lorsqu'on voit l'action s'arrêter, on cohobe, c'est-à-dire on remet dans la cornue l'acide qui s'est condensé dans le ballon, et, si tout le platine n'est pas dissous par cette opération, on

Digitized by Google

ajoute dans la cornue une nouvelle quantité d'eau régale : le minerai ne se dissout pas entièrement, parce que l'osmiure d'iridium qui était en grains séparés, et celui qui était disséminé dans les grains mêmes de platine, ne sont pas attaqués sensiblement.

Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir et en même temps déposer les matières qui ne se sont pas dissoutes. Cette séparation est très-lente à cause de la grande densité de la dissolution, c'est pourquoi souvent on y ajoute la moitié de son volume d'eau; on agite fortement pour opérer le mélange : le dépôt se fait alors plus rapidement et plus complétement; on décante lorsque la liqueur est claire, et l'on ajoute une dissolution très-concentrée de sel ammoniac ou chlorure d'ammonium : il se forme immédiatement un abondant précipité jaune de chlorure double ammoniacal : le platine est ainsi presque entièrement séparé. Ce précipité varie de couleur : il est jaune pur si la dissolution ne contient pas d'iridium; autrement elle tire d'autant plus sur le rouge qu'il s'y trouvait une plus grande quantité de ce métal.

Le dépôt des matières non dissoutes pendant l'opération est lavé à plusieurs reprises par décantation pour dissoudre ces sels qui l'humectent; ces eaux sont ensuite concentrées pour être aussi traitées par le sel ammoniac.

Les eaux-mères surnageant sur le dépôt de chlorure double contiennent les métaux qui accompagnent le platine et une petite quantité de ce métal : on les traite par des lames de fer ou de zinc qui précipitent le platine, le rhodium, le palladium, l'iridium et le cuivre, sous forme d'un dépôt noir.

C'est de ce dépôt et de celui d'osmiure qu'on retire tous ces divers métaux par les procédés que nous indiquerons.

Le chlorure double de platine et d'ammonium doit être versé sur un filtre pour être lavé à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau distillée froide : on le sèche, puis on le calcine au rouge sombre jusqu'à ce que l'on ait expulsé tout le sel ammoniac et réduit le chlorure de platine. Ce métal reste sous forme de masse poreuse, grise, qui constitue ce que l'on nomme le *platine en éponge;* il est nécessaire de décomposer le sel à la plus basse température possible, parce que le platine aurait trop de cohésion. C'est au moyen de cette éponge que l'on prépare le platine en lingots : pour cela, quand le métal est refroidi, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, puis avec de l'eau distillée l'éponge ainsi obtenue; on l'écrase ensuite entre les mains pour la ré-

Digitized by Google

duire en poussière aussi fine que possible ; on la délaye avec de l'eau pour la passer à travers un tamis fin, ne laissant passer que les parties les plus ténues ; ce qui reste sur le tamis est broyé sous l'eau dans un mortier de bois, au moyen d'un pilon de même nature : le bois ne doit pas être dur, parce que pendant le broyage on pourrait comprimer trop fortement le métal, ce qui lui donnerait une cohésion qui ôterait la possibilité de le travailler. Après avoir broyé de manière à reproduire une poudre fine délayée, on jette sur le tamis pour séparer les parties les plus fines, comme précédemment, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute l'éponge ait été réduite à cet état. On introduit cette pâte dans un cylindre creux en laiton (*fig.* 299) AB, qui a environ 20 centimètres de long et 3 de diamètre : l'intérieur de ce cylindre est légèrement conique et graissé avec de l'axonge ; on adapte à la partie inferieure un obturateur CD en acier, qui sert en même temps de bouchon par une saillie qui a la même disposition conique et pénètre de 1 $\frac{1}{2}$ centimètre dans le cylindre. Cette disposition est un peu différente lorsqu'on se sert d'un cylindre d'un plus grand diamètre pour comprimer de plus grandes quantités de platine : l'obturateur est remplacé (*fig.* 300) par un dé en acier CD, dans lequel s'engage exactement le cylindre creux AB. Lorsque l'appareil est disposé, on remplit le cylindre creux de cette boue de platine, à 1 centimètre près ; on pose dessus une rondelle en étoffe de laine épaisse, et l'on comprime doucement et graduellement avec un marteau en frappant sur un cylindre de bois servant de piston ; on maintient le cylindre verticalement : cette première pression sert à expulser l'eau ; on retire ensuite le piston de bois, on enlève la rondelle de laine, on substitue au piston de bois un piston en acier sur lequel on exerce une grande pression, soit au moyen d'une presse, soit, lorsqu'on opère sur de petites quantités, à coups de marteau. Le platine est alors assez fortement agrégé pour qu'on puisse le sortir du cylindre sans danger de le rompre ; sa densité, dans cet état, ne dépasse pas 10. On chauffe alors ce disque dans une moufle, pour brûler la graisse dont il est imprégné ; il faut ensuite le chauffer au rouge blanc dans un fourneau à vent : on le pose sur un large fromage A, et on le recouvre

Fig. 299.

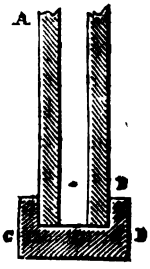


Fig. 300.

Digitized by Google

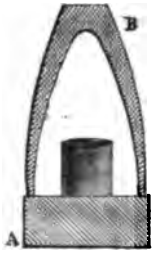


Fig. 301.

d'un creuset B (*fig.* 301); on le maintient au rouge blanc pendant 20 minutes; on le retire alors et le frappe sur une enclume avec un lourd marteau pour souder ensemble toutes les parties. Il est important de ne pas courber le cylindre en le frappant; si cet accident arrive, on ne doit pas essayer de le redresser en le frappant de côté, parce qu'on le briserait; pour le redresser; on le frappe alternativement aux deux extrémités en le retournant entre chaque coup de marteau : il devient au bout de quelque temps trop froid pour qu'on puisse continuer l'opération; il faut le chauffer de nouveau, de la même manière, et recommencer à le forger avec les mêmes précautions, à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il ait acquis une solidité parfaite : il peut alors sans inconvénient; être laminé et étiré en fils, mais il faut le décaper avant de le passer au laminoir ou à la filière. Cette opération se fait en le recouvrant d'une bouillie épaisse, mais en couche mince, d'un mélange de borax et de bitartrate de potasse : on le chauffe au rouge dans un creuset, puis on le place dans un vase avec de l'acide sulfurique étendu d'eau pour dissoudre la scorie qui enveloppe le métal.

Le procédé que nous avons indiqué pour la séparation du platine est celui dont on se sert le plus généralement. Berzélius préfère précipiter le métal par le chlorure de potassium en dissolution saturée; le précipité de chlorure double de platine et de potassium est lavé sur un filtre avec une dissolution saturée de chlorure de potassium; le sel double séché est ensuite mêlé avec deux fois son poids de carbonate de potasse sec; on le chauffe dans un creuset de platine. Le carbonate de potasse décompose le chlorure de platine en produisant du chlorure de potassium; on élève alors assez la température pour commencer à fondre le sel de potasse, puis on retire le creuset : pendant cette réaction, l'iridium qui pouvait être mêlé au platine s'oxyde et se transforme en sesquioxyde, tandis que le platine est réduit à l'état métallique. On dissout le sel alcalin au moyen de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique à chaud; on lave et traite alors par de l'eau régale faible, qui ne dissout que le platine : l'oxyde d'iridium ne se dissout pas et reste pur.

On obtient plus simplement le chlorure de platine ammoniacal pur de chlorure double d'iridium, selon M. Sobolewsky, en ajoutant à la dissolution primitive un excès d'acide chlorhydrique avant

Digitized by Google

d'y verser le sel ammoniac; le chlorure double d'iridium étant maintenu en dissolution par cet excès d'acide, le précipité que l'on obtient offre la couleur jaune, qui démontre l'absence d'iridium.

La dissolution de chlorure de platine étant également pure est jaune, et non rouge, comme lorsqu'elle contient de l'iridium; on la traite alors par le sel ammoniac, pour achever comme nous l'avons dit plus haut. La dissolution primitive du minerai a quelquefois une odeur sensible de chlore : dans ce cas elle contient du bichlorure de palladium, qui forme avec les chlorures de potassium et d'ammonium des sels doubles insolubles; c'est pourquoi il est nécessaire de le transformer en protochlorure; ce qui s'opère au moyen de l'ébullition.

Les eaux mères d'où l'on a précipité le platine contiennent tous les métaux étrangers. On les traite, ainsi que nous l'avons dit, par des lames de fer ou de zinc qui les précipitent tous; on lave le dépôt métallique, puis on le fait chauffer avec un peu d'acide nitrique très-étendu d'eau, pour dissoudre le cuivre, le zinc ou le fer qui ont pu se détacher des lames; on lave ensuite pour entraîner les nitrates de ces métaux, et l'on traite par de l'eau régale faible. On dissout ainsi le palladium, le rhodium, des traces d'iridium et même de platine qui pouvaient y rester; on ajoute alors une dissolution de chlorure de sodium, et l'on évapore à siccité : on a produit par ce moyen des chlorures doubles de tous ces métaux et de sodium, que l'on traite par l'alcool qui les dissout, excepté celui de rhodium; ce dernier reste en poudre rouge foncé.

On peut, avant de séparer ainsi le rhodium, traiter la dissolution par le cyanure de mercure pour précipiter le palladium à l'état de cyanure insoluble, qu'on sépare par décantation, et qu'on lave pour le décomposer par la chaleur, afin de réduire le métal : on ajoute alors seulement le chlorure de sodium à la liqueur décantée pour traiter ainsi qu'on vient de le dire plus haut.

L'osmiure d'iridium et de ruthénium qui ne s'est pas dissous dans le traitement de la mine est ordinairement mêlé avec des grains de fer chromé et titané, que l'on a bien de la peine à séparer complétement. On commence par chauffer au rouge cet osmiure, mêlé avec la moitié de son poids de chlorure de sodium, dans un courant de gaz chlore humide; l'osmiure est placé dans un tube de porcelaine. Lorsque l'opération est terminée, la matière, refroidie, est traitée par l'eau, qui donne une dissolution brun-rouge; cette dissolution contient du chlorure double de ruthénium et de sodium et

Digitized by Google

un peu d'osmium ; on y ajoute une petite quantité d'ammoniaque, et l'on chauffe à + 50° : il se forme bientôt un précipité brun de sesquioxyde de ruthénium mêlé d'oxyde d'osmium ; on décante, on lave, et l'on introduit dans une cornue avec de l'acide nitrique ; on chauffe pour volatiliser l'acide osmique qui se produit et que l'on condense dans un récipient refroidi ; on chauffe jusqu'à ce que l'on ait volatilisé tout l'acide osmique par l'ébullition. Le résidu que contient la cornue est ensuite calciné avec un mélange de potasse et de nitre, dans un creuset d'argent pendant une heure ; puis on traite par l'eau privée d'air et on laisse en digestion dans un flacon bouché hermétiquement et parfaitement rempli : au bout de douze heures le sesquioxyde de ruthénium se dépose ; on en extrait le métal, comme nous l'avons indiqué. Le résidu qui ne s'est pas dissous doit être mêlé avec trois fois son poids de nitrate de potasse, préalablement fondu ; on chauffe graduellement dans un creuset de terre ; on porte la température à un rouge vif que l'on maintient pendant une heure environ : quand la réaction est terminée, on s'en aperçoit à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. On coule la matière fondue sur une plaque métallique ; on la concasse quand elle est froide : l'osmium et l'iridium se sont oxydés pendant la réaction, et ont produit de l'osmiate et de l'iridiate de potasse. On introduit la matière dans une cornue tubulée, que l'on adapte à un récipient ; on introduit de l'acide nitrique dans la cornue, et l'on chauffe : l'acide nitrique se combinant avec la potasse, l'acide osmique devenu libre se dégage par l'action de la chaleur, et vient se condenser en beaux cristaux blancs dans le ballon, que l'on doit refroidir avec soin pour ne pas laisser de vapeurs d'acide osmique se répandre dans le laboratoire. On élimine ainsi la plus grande partie de l'osmium.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide osmique de la cornue, on démonte l'appareil, on introduit de l'eau dans la cornue, on agite pour jeter sur un filtre ; on recueille ainsi un mélange d'oxydes d'osmium et d'iridium qu'on traite par l'eau régale. On verse dans la dissolution du sel ammoniac : il se forme deux chlorures doubles qui se déposent ; on les lave par décantation, puis, les mettant en suspension dans l'eau, on y fait passer un courant de gaz acide sulfureux ; le sel double d'iridium $NH^4Cl + IrCl^2$, insoluble, se transforme par ce moyen en chlorure double de la formule $NH^4Cl + IrCl$ soluble, que l'on sépare par filtration. Le chlorure d'osmium ammoniacal, lavé et séché, puis calciné à l'abri du contact de l'air, donne le métal.

Digitized by Google

La dissolution qui contient le chlorure double d'iridium peut être évaporée à siccité, puis décomposée par la chaleur. L'osmiure d'iridium n'est jamais complétement attaqué par un seul traitement; on le renouvelle sur les parties restées intactes.

Il y a d'autres moyens d'arriver à la séparation de ces divers métaux; ils sont tous fondés sur les réactions qui s'opèrent par l'action du sulfate de mercure, du sulfate de potasse, des sulfures alcalins, etc. Nous nous bornons à citer les procédés les plus généralement adoptés qui peuvent être considérés comme analytiques.

APPLICATION DES MÉTAUX LES UNS SUR LES AUTRES.

Ces applications servent principalement pour l'or et l'argent que l'on fait adhérer à la surface du cuivre, du laiton, etc. Ces dorures et argentures, etc., se font par voie sèche et par voie humide : on n'appliquait même jadis que ces deux métaux; depuis moins longtemps on applique l'étain sur le fer par voie sèche; ce qui fait le fer-blanc. Cette industrie rentre dans la métallurgie, parce qu'elle se fait sur une grande échelle. Enfin, depuis un certain nombre d'années, on dépose, à volonté, presque tous les métaux et même des alliages par l'une ou par l'autre des deux méthodes. Cependant la voie hydro-électrique, plus simple, plus commode et plus économique, est presque uniquement suivie, quoique donnant des résultats moins solides et moins beaux pour les mats que la voie sèche.

Pour qu'un métal puisse se déposer avec une adhérence solide sur un autre métal, quel qu'il soit, et par l'une ou l'autre des deux méthodes, il est nécessaire que la surface de ce dernier soit parfaitement nette et métallique, qu'elle ne présente en aucun point la plus petite trace de matière étrangère ou d'oxyde.

Pour arriver à ce résultat, il faut faire subir aux pièces que l'on veut dorer, argenter, cuivrer, étamer, etc., des traitements qui détruisent en les enlevant les matières organiques, comme les graisses qui se trouvent toujours à leur surface et qui proviennent du laminage, étirage et enfin du maniement des ouvriers; les opérations qu'on fait subir aux pièces pour arriver à ce but varient selon leur volume, leur délicatesse; les soudures que l'on a dû leur appliquer, et la nature des métaux dont elles sont faites.

Cette opération se fait en chauffant les pièces au rouge naissant, si elles ne sont pas trop délicates pour se déformer par cette température, si elles ne sont pas composées de pièces diverses réunies

Digitized by Google

par des soudures qui n'y résisteraient pas, si elles ne peuvent rien perdre de leur sonorité par ce recuit, et enfin si elles ne sont pas également en fer, ou en acier, ou en zinc, ou en étain. Lorsque les pièces ont été chauffées à cette température, les matières organiques ont été entièrement détruites; on les plonge alors dans de l'eau à laquelle on ajoute 12 à 15 pour 100 d'acide sulfurique concentré, après les avoir laissé refroidir, elles doivent être complétement immergées; on doit les y laisser jusqu'à ce que la couche noirâtre qui les recouvre ait entièrement disparu. L'acide dissout non-seulement l'oxyde qui a dû se former à la surface, au moins en partie, mais encore le borax qui a pu rester contre les parties soudées à la soudure forte. Cette opération se nomme *dérocher :* lorsqu'elle est terminée, on enlève les pièces avec des crochets de cuivre, et on les plonge immédiatement dans l'eau, où on les agite vivement.

Les objets en argent, en filigrane, en fer, en acier, en zinc, en étain, ne peuvent être nettoyés de cette manière; on doit les suspendre au moyen d'un crochet dans une dissolution de potasse ou de soude bouillante, qui dissolvent les matières organiques principalement en saponifiant les matières grasses. Lorsque les objets ne peuvent être passés dans un crochet, on peut les suspendre dans une cuvette faite en toile métallique, munie de quatre branches qui se réunissent à un anneau dans lequel ou passe le crochet destiné à les suspendre. Lorsque la dissolution alcaline a produit son effet, on enlève les pièces pour les plonger dans l'eau et les laver parfaitement; les objets en cuivre seulement ou en laiton sont plongés ensuite dans l'eau acidulée pour les dérocher.

Les opérations que nous allons décrire ne servent que pour les objets en cuivre ou en alliages de ce métal; nous décrirons ensuite les procédés que l'on doit employer pour l'argent, le fer et l'acier, etc.

Les pièces en cuivre ou alliages de cuivre, enlevées du bain à dérocher, sont lavées rapidement, secouées vivement, et plongées dans un mélange de 100 d'acide nitrique à 36° du pèse-acide, 1 de suie de bois et non de charbon de terre, et 1 de chlorure de sodium; ou les agite fortement dans ce bain pour que toutes les parties soient également en contact avec l'acide, dans lequel on ne les laisse que 8 ou 10 secondes au plus.

Il faut faire observer que dans toutes ces opérations la quantité des bains acides doit être assez considérable pour que les objets soient facilement immergés, et que l'on puisse les agiter vivement

Digitized by Google

sans qu'ils sortent des bains. De plus, ces acides doivent tous être préparés au moins 24 heures d'avance : on a remarqué, en effet, que, lorsqu'on s'en sert au moment où ils viennent d'être faits, leur action est beaucoup moins efficace. Ce résultat est dû à ce que les principes de la suie, qui sont solubles dans l'acide ainsi que le chlorure de sodium, n'ont eu le temps ni de se dissoudre ni d'éprouver de réaction de la part de l'acide nitrique, tandis qu'après un certain temps l'effet possible est produit et l'acide peut agir convenablement.

Les pièces enlevées de cet acide sont rapidement plongées et agitées dans l'eau, sans leur laisser le temps de dégager de vapeurs au sortir de l'acide, ce qui les rendrait noires, tandis qu'elles doivent avoir une nuance jaune doré ou verte. On voit quel est l'effet que produisent les matières ajoutées à l'acide nitrique. Le chlorure de sodium, en raison de la masse d'acide nitrique, a été décomposé et a produit de l'acide chlorhydrique, d'où il résulte une faible quantité d'eau régale mêlée à l'acide nitrique; les chlorures contenus dans la suie éprouvent la même décomposition, et, de plus, le carbone qui s'y trouve décompose une petite quantité d'acide nitrique, et produit de l'acide nitreux qui reste en dissolution dans l'acide nitrique, et augmente son pouvoir oxydant sur le métal.

Les pièces lavées au sortir de ce bain acide, malgré l'apparence brillante et métallique que présente leur surface, sont cependant recouvertes d'une sorte de vernis très-mince d'oxyde et ne pourraient être trempées utilement dans les bains des métaux que l'on voudrait y déposer : on doit, après les avoir lavées et secouées, les plonger dans d'autres mélanges dont la composition varie selon que l'on veut conserver le brillant aux surfaces, ou que l'on veut les rendre mates.

Le mélange au moyen duquel on conserve le brillant est composé de parties égales, en volume, d'acide nitrique à 40° et d'acide sulfurique à 66°. Ce mélange doit être fait dans un ballon, parce que la température s'élève beaucoup au moment du mélange, que l'on favorise par l'agitation; on commence par y introduire l'acide nitrique, puis l'acide sulfurique par petites quantités, successivement, agitant à chaque fois. Lorsque le mélange est achevé, on bouche hermétiquement le ballon, qu'on laisse refroidir, puis on y ajoute $\frac{1}{2}$ pour 100 des deux acides de chlorure de sodium en poudre fine; on bouche de nouveau le flacon, d'où il sort des vapeurs assez abondantes; on agite de temps en temps pour favoriser la dissolution du

Digitized by Google

sel; lorsque la dissolution est terminée, et le mélange refroidi, on verse le tout dans un flacon bouchant à l'émeri.

L'acide qui est destiné à rendre les surfaces mates est composé des mêmes acides; seulement on met 2 volumes d'acide nitrique et 1 seul d'acide sulfurique, puis la même proportion de chlorure de sodium : quelques praticiens mettent en outre autant de sulfate de zinc que de sel marin; on voit difficilement le rôle que peut jouer ce sel, car le zinc ne peut être précipité par le cuivre.

Lorsqu'on plonge les objets dans le premier acide qui doit conserver leur poli, on ne doit les y laisser que 2 ou 3 secondes au plus; quand au contraire c'est dans l'acide qui produit le mat, on peut les y laisser plus de temps sans inconvénient, le mat étant d'autant plus prononcé que l'acide agit plus longtemps; cependant il ne faudait pas les y laisser plus de 10 secondes. Cette dernière opération est nommé *avivage*.

Au sortir de ces bains, les pièces doivent être rapidement plongées dans l'eau froide, d'où on les retire pour les passer dans une seconde eau.

Les médailles en bronze, que de semblables opérations altéreraient, sont nécessairement soumises à d'autres opérations : on les plonge d'abord pendant 2 heures dans une dissolution concentrée de potasse; on les frotte ensuite avec de la terre pourrie délayée dans beaucoup d'eau, puis on les plonge pendant quelques secondes dans un mélange composé, en poids, de :

Eau.	64
Acide sulfurique	64
Acide nitrique.	32
Acide chlorhydrique . . .	1

On lave enfin à plusieurs eaux.

Ces différentes opérations sont d'une absolue nécessité pour la dorure ou l'argenture, du cuivre ou de ses alliages, au trempé, c'est-à-dire en les plongeant seulement dans les bains métalliques, sans employer le secours de la pile; mais, pour ce dernier cas, on se dispense souvent, surtout pour les couverts de maillechort, qui ne se décapent pas toujours convenablement, de les passer au *gratte-boesse*, avec de la ponce, après les avoir dégraissés.

Les *gratte-boesses*, que l'on nomme ordinairement *gratte-brosses*, sont de différentes formes, selon le volume des pièces sur lesquelles on doit les employer; ils sont tous faits avec du fil de lai-

Digitized by Google

ton d'autant plus fin que les objets sont plus délicats : pour les objets qui ont peu de volume, on se sert de gratte-boesses à main. Ces derniers sont formés par des pinceaux de fils de laiton parfaitement dressés et solidement réunis en les serrant sur presque toute leur longueur au moyen d'une ficelle fortement serrée (*fig.* 302), et fixée de la même manière à un manche de bois pour donner de la rigidité à la partie qui sert de manche : lorsque ces instruments ne doivent servir que pour de petits objets, on se contente de lier le faisceau de fils de laiton très-fins que l'on a doublés (*fig.* 303). Dans tous les cas, il faut que le pinceau soit coupé très-net et très-droit.

A force de servir, le pinceau, qui se recourbe, ne pourrait plus agir convenablement, on déroule la corde qui attache le gratte-boesse au manche que l'on enlève, puis celle qui réunit le fil de laiton sur une longueur de 2 centimètres environ; enfin, le mettant à plat sur un billot, on coupe net le pinceau au-dessus de la partie déformée, au moyen d'un bon ciseau à froid et d'un fort coup de maillet, après quoi l'on remonte le manche. Quand un gratte-boesse fin est ainsi presque usé, on le conserve dans son mauvais état; il sert pour gratte-boesser dans l'intérieur des vases profonds, comme cafetières, etc.

Fig. 302.

On fait aussi des gratte-boesses montés en brosses à manches, dont les pinceaux sont longs et composés de fil de laiton plus fort : ils servent seulement pour les pièces d'un grand volume.

Enfin, dans les ateliers où l'on a un grand nombre d'objets à gratte-boesser, comme l'opération à la main est beaucoup trop lente pour débiter un assez grand nombre de pièces, on se sert d'un gratte-boesse monté circulairement, et disposé comme une meule que l'on met en mouvement, soit au moyen d'une pédale, comme la meule d'un émouleur, soit par une transmission de mouvement de la machine qui sert dans l'usine.

Fig. 303.

Ces opérations ne se font jamais à sec; pour agir avec la main, l'ouvrier est assis devant un baquet large et peu profond, à moitié plein d'eau à laquelle on ajoute ordinairement du vinaigre ou de la crème de tartre; il serait préférable pour le cuivre et les alliages de se servir d'acide oxalique. En travers du baquet et au-dessus se trouve une barre plate en bois sur laquelle l'ouvrier pose les pièces qu'il saupoudre de ponce, puis il trempe son instrument dans l'eau et frotte vivement, jusqu'à ce que les pièces soient parfaitement claires.

Digitized by Google

Pour le gratte-boesse tournant, on fait arriver dessus un filet constant du liquide qui retombe dans une cuvette placée au-dessous, et d'où il s'écoule par un tuyau dans un seau ou une terrine pour être reporté dans le réservoir d'où il coule sur le gratte-boesse. La force centrifuge, projetant le liquide dans le plan de l'instrument, frappe sur les parois de la caisse en bois qui l'enveloppe et retombe dans la cuvette; mais, le devant étant ouvert pour le travail, le liquide envoyé dans cette direction serait perdu et gênerait l'ouvrier: on pare à cet inconvénient au moyen d'une planchette inclinée qui descend un peu plus bas que l'axe de la roue, et garantit ainsi l'ouvrier. Les pièces gratte-boessées sont lavées immédiatement.

Les objets en étain se préparent en les frottant avec une brosse dure, en crin, dans le genre des brosses à ongles, trempée dans une bouillie de ponce fine ou de craie purifiée, par décantation, du sable qui s'y trouve naturellement: ces poudres sont mises en bouillie avec une dissolution de potasse ou de soude; par ce moyen on nettoie et dégraisse en même temps les surfaces. Ce procédé peut aussi bien servir pour les pièces en argent; on les rince à grande eau; puis on les plonge dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, si c'est de l'étain; de l'acide nitrique pur, si c'est de l'argent; on lave à grande eau, et l'on peut plonger immédiatement dans le bain à dorer.

Les pièces en zinc sont nettoyées d'abord à la brosse et à la ponce, comme celles en étain, puis lavées; on les plonge ensuite quelque temps dans une eau acidulée par l'acide sulfurique marquant 4 ou 5 degrés au plus au pèse-acide, puis on les lave à grande eau. Quelques praticiens préfèrent le plonger seulement pendant deux ou trois secondes dans le mélange d'acides qui donne le brillant aux pièces de cuivre.

Les objets en acier doivent être plongés dans une dissolution alcaline bouillante, dans laquelle on les laisse quelque temps, parce qu'en général elles sont plus emprégnées de matières grasses qu'il est nécessaire de dissoudre complétement; puis on les lave, et on les plonge dans de l'alcool. Quelques ouvriers frottent les pièces avec de la ponce en poudre fine, pour diminuer le poli, et faciliter ainsi l'adhérence des métaux que l'on veut déposer à la surface; mais nous n'avons jamais eu besoin de cet artifice: nous avons ainsi obtenu des pièces qui, après un usage journalier pendant cinq ans, avaient conservé leur dorure intacte.

L'or et l'argent ne peuvent pas toujours être appliqués directe-

Digitized by Google

ment sur les autres métaux ; ainsi, sur le cuivre et ses alliages, l'expérience a montré qu'il était nécessaire de les passer préalablement dans un bain préparatoire contenant du nitrate de protoxyde de mercure en très-petite quantité dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique pour le retenir en dissolution : si l'eau était seule, le sel se décomposerait en sel basique déposant en sel très-acide qui resterait en dissolution; on ne saurait pas alors exactement la quantité de sel de mercure qu'elle retiendrait. Les proportions sont, pour 1 litre d'eau, 4 décigrammes de nitrate et 1 gramme d'acide. Ce bain s'épuise promptement; il faut de temps en temps y ajouter une petite quantité de nitrate, pour remplacer celui dont le mercure s'est séparé pour s'amalgamer avec les surfaces des métaux qu'on y a plongés, et faciliter ainsi le dépôt et l'adhérence de l'or et de l'argent, qui ont une grande tendance à s'unir au mercure. Cette dissolution sert également pour la dorure et l'argenture au feu.

Toutes ces opérations doivent se suivre sans interruption, et à leur suite on plonge immédiatement dans les bains d'or, d'argent, etc.; sans cela, les objets sur lesquels on veut opérer s'altéreraient à la surface, et les opérations ne pourraient réussir.

L'application des métaux peut se faire par l'action de la pile pour tous sans exception, avec plus ou moins de facilité; mais il n'y en a qu'un petit nombre que l'on ait pu faire adhérer en couche continue et d'apparence métallique par la simple immersion; cette dernière opération, plus simple et beaucoup plus commode, a l'inconvénient de ne laisser déposer qu'une couche à peine sensible du métal étranger, parce que la réaction au moyen de laquelle elle s'opère ne peut durer que tant que la surface à recouvrir est libre d'agir pour opérer son déplacement : les résultats peuvent être aussi beaux en apparence que par les autres procédés, mais ils n'offrent aucune solidité. En suspendant les objets au moyen d'un fil de zinc, le dépôt continue à se faire et toujours d'une belle couleur, mais alors c'est une action électrique qui le détermine, et l'on ne peut plus regarder cette opération comme un simple trempé.

La disposition des ateliers doit être telle que tous les vases contenant les liqueurs dont on doit se servir soient placés à la suite les uns des autres dans l'ordre où ils doivent être employés, chacun d'eux suivi de la terrine contenant l'eau destinée à laver les objets quand on les en retire; enfin, à la suite des vases dans lesquels on lave les objets terminés, on doit avoir disposé des caisses, à moitié

Digitized by Google

remplies de sciure de bois blanc, non résineux, chauffées à une douce chaleur, dans lesquelles on place les pièces lavées et secouées pour les sécher rapidement.

L'application des métaux au moyen d'un courant électrique demande l'emploi de piles peu énergiques, mais dont le courant soit aussi constant que possible, c'est-à-dire que son intensité ne varie pas sensiblement pendant une journée de travail. On peut donc employer les piles de Daniel, de Grove, de Bunzen; c'est une pile qui est une modification de celle de Smée, qui est le plus généralement usitée dans les ateliers; elle se compose (*fig.* 304) d'un vase cylindrique en bois AB, mastiqué intérieurement, dans lequel on introduit de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au point de marquer 5° au pèse-acide : le liquide ne doit pas immerger les cylindres métalliques qui sont concentriques, et dont l'un est en zinc et l'autre en cuivre; ces deux cylindres sont maintenus à distance au moyen de calles en bois C, C, et le cylindre de zinc doit être, dans cette pile comme dans les autres, soigneusement amalgamé pour ralentir l'action de l'acide. Lorsqu'on se sert de plusieurs semblables éléments, on les relie ensemble, le zinc de l'un au cuivre de l'autre : dans cette pile, c'est au conducteur en contact avec l'élément zinc, qui est le pôle négatif, qu'il faut suspendre les objets que l'on veut recouvrir. Lorsqu'on se sert des piles de Bunzen, qui sont composées de cuivre et charbon, ou de celles de Grove, cuivre et platine, c'est le cuivre qui est le pôle négatif, et c'est au conducteur en contact avec ce pôle que l'on doit les suspendre. Les descriptions de ces diverses piles se trouvent dans tous les traités de physique.

Fig. 304.

Pour faciliter la manœuvre des opérations, les bains des métaux que l'on veut déposer sont contenus, dans les opérations industrielles, dans des cuves carrées en bois, vernies à l'intérieur au moyen d'une couche épaisse d'un mastic inattaquable par les dissolutions salines que l'on doit y mettre (*fig.* 305) : le bord supérieur

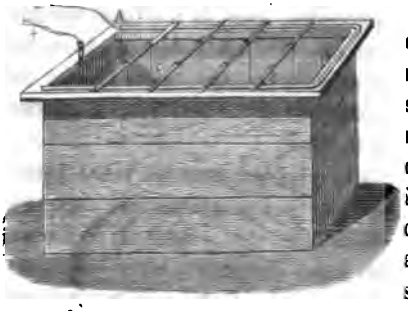


Fig. 305.

Digitized by Google

de ces caisses est garni en dessus, de trois côtés seulement, d'une règle continue en cuivre ABC, que l'on met en communication avec le pôle négatif de la pile; on pose dessus des tringles en cuivre qui servent à suspendre les objets à recouvrir. Dans l'intérieur de la cuve on suspend un circuit composé du métal qui entre dans la dissolution et qui est relié au conducteur du pôle positif. La pile est disposée latéralement, ou posée sur une planche à environ 2 mètres de haut, pour ne pas gêner les mouvements.

Le nombre des éléments dont on se sert doit être proportionné à la masse d'objets à recouvrir. Si le courant est trop énergique, les métaux se déposent en poudre et sans adhérence; s'il est trop faible, le dépôt se fait convenablement, mais trop lentement : quelques opérations doivent être faites à une température de + 40 à + 50°, d'autres à la température de l'ébullition; quelques-unes se font bien à froid comme à chaud, quoique en général plus lentement, d'autres enfin ne peuvent être faites qu'à froid, comme pour déposer le fer. Au moyen de ce courant électrique on peut donner au dépôt l'épaisseur que l'on veut; et il est facile de s'assurer de la quantité que l'on a déposée, en pesant les objets avant de les traiter et après la fin de l'opération.

Dans certains cas on doit déposer des métaux différents sur diverses parties des objets : on les plonge alors successivement dans les bains convenables, après avoir recouvert les parties qui ne doivent pas être recouvertes du métal contenu dans le bain, d'une sorte de vernis, inattaquable par ces dissolutions, et qui les préserve de tout dépôt; c'est ce que l'on nomme *réserves*. On en prépare une qui résiste parfaitement même aux dissolutions bouillantes de cyanures, en fondant à une douce chaleur 2 parties d'asphalte pur, et 1 de mastic en larmes; on mêle parfaitement pendant la fusion, pour rendre la matière homogène, et on la coule sur un marbre froid; elle est noire, brillante, cassante, et peut se conserver indéfiniment en l'enveloppant seulement de papier : pour s'en servir, on en pulvérise une certaine quantité pour la dissoudre au bain-marie dans de l'essence de térébenthine récemment rectifiée, en quantité convenable pour obtenir un vernis de consistance sirupeuse; on l'applique au moyen d'un pinceau fin, sur les parties que l'on veut réserver, en couche assez épaisse pour qu'il n'y ait pas à craindre d'accident. Cette opération ne se fait qu'après avoir déposé sur toute la pièce le métal le moins précieux des deux qui doivent paraître; dès que la pièce a été lavée et séchée, on enlève la réserve

Digitized by Google

au moyen d'essence de térébenthine, à chaud, ou de benzine, puis d'alcool : quelquefois, avant d'opérer ainsi, on enlève la plus grande partie avec une brosse ; on nettoie ensuite parfaitement la pièce. Ces réserves sont aussi employées pour empêcher le dépôt métallique sur les parties qui ne doivent pas être en vue.

Lorsqu'on opère en petit, comme dans les laboratoires et les cours de chimie, on place les bains métalliques dans une capsule AB (*fig.* 306) en porcelaine, que l'on peut poser sans crainte sur un fourneau ; deux tringles en cuivre, CD et C'D', sont maintenues réunies, mais à distance, par deux baguettes de verre, EF, E'F', solidement attachées, qui les isolent l'une de l'autre : l'une des tringles de cuivre est mise en communication avec le pôle négatif d'une pile, l'autre avec le pôle positif ; on suspend à ce dernier une lame du métal contenu dans le bain, ou une lame de platine, et à l'autre les objets à recouvrir. Pour ces opérations en petit, un seul élément de la pile de Bunzen suffit ordinairement, deux au plus doivent être employés ; l'acide nitrique dans lequel plonge le charbon doit être assez étendu d'eau pour ne marquer que 8 à 10 degrés au pèse-acide ; le zinc est en partie immergé dans de l'acide sulfurique à 2 ou 3 degrés.

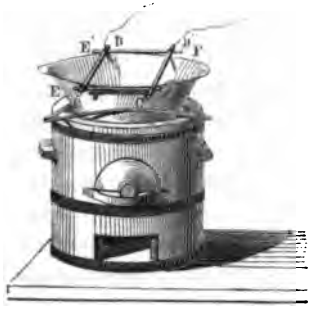


Fig. 306.

Lorsqu'on opère à froid, il est préférable de se servir d'un vase cylindrique en verre et à fond plat ; les tringles de cuivre sont d'ailleurs disposées de la même manière.

Lorsque les pièces que l'on veut recouvrir ne sont pas susceptibles d'être suspendues directement comme des épingles, on les place dans une capsule de porcelaine percée de trous comme une passoire ; c'est la capsule que l'on suspend au moyen de quatre attaches en soie assez forte pour résister à sa charge : ces cordonnets se croisent en dessous ; on peut aussi poser la capsule sur un cylindre en verre ouvert aux deux extrémités ; on fait plonger le conducteur du pôle négatif au milieu de ces pièces, qui, se touchant toutes, sont également en communication avec ce pôle. Si l'on doit opérer à froid, on peut se servir d'un vase en gutta-percha.

Digitized by Google

CUIVRURE.

Quelques métaux, comme le fer, le zinc, ne pouvant recevoir l'application solide de l'or, de l'argent, de l'étain, au moins avec quelques bains métalliques, sans être préalablement recouverts d'une couche de cuivre, nous commencerons par décrire les procédés au moyen desquels on fait cette opération. Les objets en acier ou en fer se cuivrent ordinairement au trempé. Pour cela on dissout du sulfate de cuivre dans cinquante fois son poids d'eau, à laquelle on ajoute ensuite autant d'acide sulfurique concentré que l'on a pris de sulfate de cuivre. Il faut employer cette dissolution froide; les pièces en fer ou en acier, convenablement préparées et nettoyées par les procédés que nous avons décrits, sont immédiatement plongées dans ce bain; elles s'y recouvrent presque instantanément d'une pellicule de cuivre brillante; dès qu'elle est produite, il faut retirer les pièces et les laver, puis les plonger immédiatement dans l'autre bain métallique. La couche de cuivre ainsi déposée est excessivement mince, mais elle adhère assez solidement; si l'on prolongeait l'immersion, il se formerait à la surface des objets un dépôt de cuivre volumineux, mais que le moindre frottement détacherait : il est donc nécessaire de bien observer le moment où toutes les surfaces sont cuivrées pour retirer les objets avant que le dépôt boueux commence à se former, ce qui se voit facilement, les objets ne présentant plus alors le brillant métallique.

On recouvre souvent de menus objets, pour le trempé, avec la même dissolution que l'on étend de trois fois son volume d'eau, et seulement pour les cuivrer. Dans ce cas, on les place dans une sorte de tonneau disposé horizontalement, et traversé d'un bout à l'autre par un axe autour duquel on le fait tourner vivement; on donne ainsi en même temps un poli convenable.

Par ce procédé on ne peut déposer, comme on a vu, qu'une pellicule très-mince de cuivre, insuffisante dans beaucoup de cas; on a recours alors au cuivrage à la pile; le bain a une autre composition : celui qui est ordinairement employé s'obtient en dissolvant 5 $\frac{1}{2}$ grammes de cuivre pur dans l'acide nitrique, on évapore à siccité, puis on redissout dans l'eau distillée, et l'on y verse peu à peu une dissolution de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on lave par décantation; on dissout

Digitized by Google

d'une autre part 100 grammes de cyanure de potassium dans 500 grammes d'eau distillée, et l'on verse par parties cette dissolution sur le cyanure de cuivre, en agitant pour en faciliter la dissolution ; lorsque tout est versé, on complète le volume de 1 litre. On ne doit employer que de l'eau distillée pour la préparation de ces bains et des suivants.

M. Roseleur, dans ses manipulations hydroplastiques, cite d'autres dissolutions dans lesquelles il fait entrer, avec le cyanure de potassium, du sulfite de soude, de l'acétate de cuivre, de l'ammoniaque et quelquefois du carbonate de soude : les proportions de tous ces éléments varient selon que l'on veut opérer à chaud ou à froid. Lorsque les pièces sont terminées par le cuivrage, la dorure, l'argenture etc., les pièces sont lavées à deux eaux, dont la dernière doit être distillée ; puis on sèche à la sciure de bois blanc non résineux, sèche et chauffée, dans une étuve : pour les objets un peu volumineux, on se sert de caisses fixes ; pour les objets de petite dimension, on les vanne avec la sciure, puis on jette sur un tamis à mailles assez larges pour la laisser passer, tout en retenant les objets travaillés.

DORURE.

La dorure par voie humide s'opère de même au trempé, que l'on nomme aussi par immersion, ou par la pile galvanique, et par la voie sèche, pour laquelle on suit aussi plusieurs procédés.

DORURE AU TREMPÉ.

La dorure par simple immersion ne laisse déposer qu'une couche d'or extrêmement mince, et n'offre ainsi aucune solidité ou plutôt de durée ; elle ne sert en général que pour les bijoux faux ; elle ne s'applique d'ailleurs que sur le cuivre ou ses alliages. On s'en sert cependant quelquefois pour de grosses pièces, sur lesquelles on veut appliquer une dorure peu coûteuse ; mais, comme le bain doit être employé bouillant, qu'il n'est pas considérable habituellement, elles le refroidiraient immédiatement, et la dorure ne pourrait pas s'effectuer ; on doit, avant de les y plonger, les maintenir pendant quelque temps dans de l'eau bouillante.

C'est principalement pour cette dorure que les pièces doivent passer avec le plus grand soin par toutes les opérations préliminaires pour les dérocher, décaper et raviver ; sans cela la dorure ne

Digitized by Google

pourrait pas prendre. Il y a plusieurs compositions employées pour ces bains. Celui de M. Elkington, qui est le premier dont on se soit servi, se prépare en dissolvant 100 grammes d'or dans 500 grammes d'une eau régale composée de poids égaux d'acide nitrique à 36°, et d'acide chlorhydrique à 28° du pèse-acide ; on y ajoute 250 grammes d'eau ; les deux acides doivent être purs : lorsque l'or est dissous, on laisse déposer, parce que souvent l'or du commerce contient un peu d'argent, qui se change en chlorure qu'il faut séparer ; on décante alors dans une capsule de porcelaine. D'une autre part, on chauffe 15 ou 20 litres d'eau avec 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse dans une marmite de fonte tournée en dedans, et préalablement dorée, en y faisant bouillir pendant un certain temps de vieux bains : sans cette précaution, la dorure ne peut pas s'exécuter d'une manière convenable. Pendant que cette eau chauffe, on ajoute à la dissolution d'or 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse ; on pourrait prendre pour cette dernière opération du carbonate neutre, s'il était aussi pur : il se fait une vive effervescence due au dégagement d'acide carbonique ; c'est pourquoi l'on ne doit ajouter ce sel que successivement, parce que la matière pourrait être déversée en dehors de la capsule. Lorsque l'on a ajouté tout le carbonate et que l'effervescence a cessé, on verse le liquide de la capsule dans la marmite de fonte contenant la dissolution de bicarbonate ; on agite avec une baguette de verre, et l'on fait bouillir pendant deux heures en remplaçant l'eau qui s'évapore pendant l'ébullition : le bain est alors en état d'être employé.

Les objets dérochés, décapés, ravivés, passés au nitrate de mercure et parfaitement rincés, sont immédiatement plongés dans le bain ; ils sont ordinairement enfilés dans un grand anneau de cuivre rouge formé d'un fil de 2 ou 3 millimètres de diamètre et recourbé aux deux extrémités en crochets qui permettent de fermer l'anneau ; c'est par la fermeture que l'ouvrier tient l'anneau au moyen duquel il plonge les pièces et les agite successivement dans les divers liquides, et enfin dans la dorure : l'agitation est nécessaire pour qu'elles soient également bien préparées, lavées et dorées ; la manipulation n'est pas aussi commode lorsqu'on les suspend à un crochet de verre. Au sortir du bain, les objets sont lavés et séchés à la sciure.

La dorure que l'on obtient ainsi ne présente pas toujours une apparence convenable ; on lui fait subir alors une opération que l'on nomme *mise en couleur*. Cette préparation se fait en plongeant

Digitized by Google

les bijoux dans un dissolution bouillante, presque pâteuse, de :

Nitrate de potasse	6
Sulfate de fer.	2
Sulfate de zinc.	1

ou de parties égales de nitrate de potasse, sulfate d'alumine, sulfate de fer et sulfate de zinc. Lorsque les pièces sont parfaitement et uniformément imprégnées de ces sels, on les sèche au milieu d'un feu vif, au moyen d'une cage cylindrique en fil de fer AB (*fig.* 307) placée au milieu d'un fourneau, le feu est placé autour de cette grille, au centre de laquelle on suspend les pièces qui se sèchent, puis prennent une teinte d'un brun ocreux ; on les retire alors pour les plonger dans del'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique. On peut aussi faire cette opération dans la moufle d'un fourneau de coupelle.

Fig. 307.

M. le prince Bragration a composé un bain pour dorer au trempé en opérant à froid; l'immersion doit durer quinze heures : cet inconvénient est compensé par la beauté des résultats, qui sont d'un très-beau mat, et par la facilité avec laquelle l'opération marche sans que l'on ait à s'en occuper. Ce bain s'obtient en précipitant l'or du chlorure neutre par le sulfate de fer; on le lave d'abord avec de l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, puis avec l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de réaction acide et ne se colore plus par le ferrocyanure de potassium; on met alors cet or dans un flacon renfermant une dissolution de cyanure de potassium; on bouche le flacon, et on laisse en digestion au bain-marie : l'or se dissout lentement; quand il a entièrement disparu, le bain est achevé.

M. Elsner se sert d'un bain composé de 1 partie de chlorure d'or neutre que l'on dissout dans une portion de 100 parties d'eau distillée; on verse dans cette liqueur la dissolution de 5 parties de carbonate de soude pur et cristallisé dans une autre portion de l'eau pesée; on n'ajoute cette dissolution que peu à peu, jusqu'à ce que la liqueur ramène au bleu le papier de tournesol rougi. On dissout à chaud, d'une autre part, 10 parties de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) dans le reste de l'eau; on verse cette dis-

Digitized by Google

solution dans la première, on fait bouillir, puis on ajoute ce qui restait de la dissolution de carbonate de soude : il se forme un précipité rougeâtre ; la liqueur est d'une belle couleur jaune pur : on la verse dans une éprouvette à pied, longue et étroite, pour que le dépôt du précipité se fasse plus facilement ; on décante la dissolution quand elle est éclaircie, en ayant soin de ne pas entraîner du précipité que l'on jette sur un filtre.

Pour faire de la dorure mate, le même chimiste dissout 7 parties d'or dans l'eau régale ; il concentre pour chasser l'excès d'acide, puis il dissout le chlorure dans l'eau pour le traiter par un excès de magnésie calcinée ; cette magnésie précipite l'or à l'état d'oxyde qui se trouve mêlé avec l'excès de cette base ; le précipité, lavé par décantation, est ensuite traité par l'acide nitrique, très-étendu d'eau, qui ne dissout que la magnésie ; on filtre pour recueillir l'oxyde d'or, qu'on lave avec soin. On dissout, d'une autre part, 250 parties de ferrocyanure de potassium et 30 de potasse caustique dans 2,500 parties d'eau distillée ; on y fait plonger le filtre contenant l'oxyde d'or ; on fait bouillir, et l'on filtre pour séparer l'oxyde de fer qui s'y est formé. On opère à chaud avec ces deux bains.

M. Roseleur indique le bain suivant comme supérieur à tous ceux que nous avons indiqués. On introduit dans une chaudière de fonte émaillée 9 litres d'eau distillée et 800 grammes de pyrophosphate de soude, que l'on ajoute par fractions à mesure que la dissolution se fait à chaud ; lorsque cette dissolution est opérée, on retire la bassine de dessus le feu pour la laisser refroidir. Pendant ce temps on convertit 10 grammes d'or en chlorure aussi neutre que possible, que l'on dissout dans l'eau distillée ; on laisse déposer dans le cas où il y aurait un peu de chlorure d'argent ; on verse peu à peu cette dissolution dans le pyrophosphate refroidi en agitant avec une baguette de verre pour mélanger ; on ajoute de l'eau sur le reste de chlorure d'or, que l'on filtre pour séparer le chlorure d'argent ; on ajoute cette liqueur, puis on y verse 8 grammes d'acide cyanhydrique à 8 $\frac{0}{0}$. Pour employer ce bain, on le chauffe presque à l'ébullition.

Il arrive quelquefois que la dorure au trempé est très-pâle ; M. Elsner a remarqué que cet accident se présentait surtout quand le bain contenait un trop grand excès de cyanure de potassium ; il fait revenir la couleur au jaune pur en traitant les pièces par les acides chlorhydrique ou nitrique.

Nous avons vu que, par le trempé, la couche d'or déposée était

Digitized by Google

excessivement mince ; elle se fait en quelques secondes. Il y a cependant plusieurs moyens que l'on peut employer pour lui donner une épaisseur plus considérable : 1° en mettant les pièces à dorer en contact avec un fil de zinc et en prolongeant l'opération, ce qui rentre alors dans les procédés de dorure galvanique, puisque le fil de zinc forme alors une véritable pile par son contact avec la pièce ; 2° en trempant de nouveau les pièces sorties du bain et lavées dans la dissolution de nitrate de mercure, et de là, après avoir lavé, dans le bain à dorer : on peut ainsi, selon M. Roseleur, en répétant plusieurs fois ces opérations, donner à cette dorure l'épaisseur que l'on veut, ce qui serait un grand avantage sur la dorure galvanique, qui ne présente jamais généralement une teinte aussi belle et un éclat aussi vif : la dorure au trempé a de plus la propriété de ne jamais *repousser*.

DORURE GALVANIQUE.

La dorure galvanique, ou par l'intervention de la pile, a sur la dorure au trempé l'avantage de pouvoir déposer de l'or parfaitement adhérent sur tous les métaux, ce que ne peut pas faire la dorure au trempé, et en outre de permettre de déposer l'or en couche aussi épaisse que l'on veut ; ce n'est qu'une question de temps, l'épaisseur du dépôt lui étant proportionnelle, en supposant un courant et une température parfaitement constants.

Les bains qui peuvent servir à cette opération varient beaucoup ; la condition absolue, comme pour la dorure au trempé, c'est qu'ils soient alcalins. Le bain qui sert le plus habituellement est un cyanure double d'or et de potassium, dissous dans un grand excès de ce dernier.

Pour préparer ce bain, on convertit l'or en chlorure neutre ; on le dissout ensuite dans l'eau distillée pour le transformer en cyanure, en y ajoutant une dissolution de cyanure de potassium tant qu'il se forme du précipité ; on laisse alors déposer, on décante, on lave par décantation, et l'on dissout alors le cyanure d'or dans le cyanure de potassium en dissolution très-étendue. Les proportions varient un peu selon que le bain doit servir à froid ou à chaud. Pour le bain à froid on prend pour 1 partie d'or, que l'on convertit en cyanure 5 parties de cyanure de potassium et 100 parties d'eau distillée. Pour le bain à chaud, pour la même quantité d'or, on prend 6 parties de cyanure et 300 parties d'eau. On peut rem-

Digitized by Google

placer, dans ces bains, le cyanure de potassium par le ferrocyanure de potassium; il est dangereux de laisser le premier de ces sels à la disposition de tout le monde, parce que c'est un des poisons les plus violents. Tous les sels doubles d'or et de métaux alcalins peuvent même servir pour cette dorure, et, chose fort remarquable, le sulfure d'or et de potassium donne des résultats plus beaux que tous les autres: cependant on ne s'en sert pas, si ce n'est comme expérience.

Pour cette dorure, les divers métaux doivent être préparés comme on l'a indiqué; seulement, pour le cuivre et ses alliages, il n'est pas nécessaire de les passer au mélange d'acide sulfurique et nitrique pour les raviver. On ne peut pas facilement et solidement faire adhérer directement l'or à la surface du fer et de l'acier; il faut préalablement les cuivrer.

M. Roseleur compose son bain d'une autre façon; ce bain, qui a l'avantage de pouvoir dorer directement l'acier, est composé de 1 partie d'or que l'on convertit en chlorure neutre, pour 60 parties de phosphate de soude, 10 de bisulfite de soude, de 1 de cyanure de potassium, si c'est pour dorer l'acier, et 1,5 de ce dernier sel si c'est pour dorer d'autres métaux. On dissout ces sels ensemble à froid dans 1,000 parties d'eau distillée, excepté le chlorure d'or, que l'on dissout à part; la dissolution saline est filtrée, puis on y ajoute peu à peu le chlorure d'or. Ce bain s'emploie à la température d'environ + 70°.

Il est nécessaire, pour ces opérations, de se servir d'un courant électrique qui ne soit ni trop faible ni trop fort. S'il est trop faible, il arrive souvent que les pièces ne se dorent que du côté qui est en regard de l'*anode*, feuille métallique qui termine le pôle positif; c'est pourquoi l'on donne autant que possible à cette feuille des dimensions telles qu'elles puissent former un circuit complet autour des objets à dorer; quand on ne peut disposer les choses ainsi, on est obligé de retourner les pièces de manière à mettre successivement les divers côtés en regard de l'anode. Il se présente alors un singulier effet, c'est que le côté qui a été doré se dédore quelquefois quand il est retourné : cet effet se produit quand la quantité de cyanure alcalin est trop forte; il faut alors ajouter un peu de chlorure d'or au bain. Si le courant est trop fort, le métal se comporte comme le cuivre, il se dépose trop abondamment; il est noir et n'offre pas d'adhérence.

On peut avec une même pile modifier l'intensité du courant à volonté en terminant le pôle positif par une feuille de platine : en

Digitized by Google

la plongeant peu dans le bain, on n'a qu'un courant très-faible, et l'on peut augmenter son intensité au point convenable en la plongeant graduellement de plus en plus, jusqu'à ce qu'on voie le dépôt de l'or se former en présentant une belle couleur jaune. Par ce procédé, il est vrai, le bain s'épuise assez rapidement, tandis qu'au moyen de l'anode en or, il peut se soutenir presque indéfiniment; mais comme dans la pratique le point important est d'obtenir à coup sûr de beaux résultats, on préfère souvent se servir de platine, surtout pour la dorure à chaud, qui sert principalement pour les petits objets, tandis que ceux d'une grande dimension se font de préférence à froid. Quelquefois la dorure présente des taches ou une mauvaise teinte; il faut alors mettre en couleur.

La dorure obtenue avec un bain d'or pur est d'un jaune pur que ne présentent pas les objets en or, qui ont toujours une teinte un peu rougeâtre. Lorsque le bain a servi, pendant un certain temps, à dorer des pièces de cuivre, il en a dissout une certaine proportion, et la dorure obtenue offre cette couleur; mais, quand on veut l'obtenir avec un bain neuf, il faut y ajouter un peu de cyanure de cuivre. Il faut alors se servir d'un courant électri que un peu plus fort: sans cette précaution, l'or se déposerait seul; il faut agir de même toutes les fois que l'on veut déposer un alliage, du laiton, par exemple, le métal le moins électro-positif se déposant toujours de préférence et seul lorsque le courant est trop peu énergique : alors le bain de cuivre et zinc ne laisse déposer que le cuivre. Pour obtenir la dorure verte, on ajoute au bain du cyanure d'argent.

Lorsque les objets ont été terminés, mis en couleur, on peut les gratte-boesser, puis on les passe au brunissoir. Cet instrument est composé d'un morceau de sanguine, ou d'agate, ou même d'acier, dont la forme varie, mais qui doit toujours être parfaitement poli.

Les objets dorés par ces procédés sont toujours plus ou moins mats et doivent être brunis dans les parties sur lesquelles on ne veut pas le conserver; lorsqu'on a besoin d'obtenir les objets d'un beau mat, il faut prendre soin d'aviver les pièces avec l'acide à mater; mais, quelque soin que l'on prenne, jamais on n'obtient de résultats comparables, pour la beauté, à ce que donne la dorure au mercure ou au feu.

DORURE AU FEU OU AU MERCURE.

Pour dorer au mercure, on doit préparer les pièces en cuivre

Digitized by Google

d'une manière particulière ; on les chauffe au rouge, puis on les plonge dans de l'acide sulfurique étendu d'eau de manière à marquer 5° au pèse-acide, ensuite dans de l'acide nitrique, puis on lave : la pièce ainsi traitée est prête à recevoir la dorure.

Cette opération se fait au moyen d'un amalgame d'or que l'on prépare en chauffant au rouge naissant, dans un creuset, de l'or pur battu ; on y ajoute alors 8 fois son poids de mercure ; on agite avec une tige de fer pour faciliter l'amalgamation et la rendre homogène ; lorsque la dissolution de l'or est achevée, on coule dans l'eau froide pour empêcher la formation de cristaux un peu volumineux qui se produiraient si le refroidissement était lent ; on décante l'eau, et l'on comprime l'amalgame dans un nouet de linge neuf, très-propre et à mailles serrées pour faire écouler l'excès de mercure ; l'alliage qui reste est composé d'environ 4 parties d'or mêlé d'un peu de cuivre ou d'argent et 1 de mercure. Pour se servir de l'amalgame on se sert d'un gratte-boesse que l'on trempe dans une dissolution de nitrate de mercure, et qu'on frotte ensuite dans l'amalgame qui s'y attache ; alors on frotte fortement sur toutes les parties de la pièce sur laquelle il adhère, en ayant soin d'en mettre la même quantité dans tous les points. On pose ensuite les pièces sur une grille en fer chauffée avec du charbon de bois sous une cheminée tirant bien, et dans une niche fermée par un châssis vitré ; ce châsis met les ouvriers à l'abri des vapeurs de mercure qui agiraient d'une manière dangereuse pour leur santé, et leur permet cependant de surveiller la marche de l'opération. A mesure que le mercure se volatilise, l'ouvrier frotte légèrement la pièce avec une brosse à longues soies et munie d'un long manche, qui lui permet d'agir à distance, pour répartir également la dorure en retournant la pièce dans tous les sens, avec la main libre garnie d'un gant en peau chamoisée. Lorsque la presque totalité du mercure est volatilisée, la pièce est d'un jaune verdâtre ; on la retire du feu et la passe au gratte-boesse ; on la chauffe ensuite à une température un peu plus forte pour volatiliser les dernières traces de mercure ; elle devient d'un beau jaune orangé, et l'opération est alors terminée ; on laisse refroidir, puis on frotte avec une brosse trempée dans du vinaigre pour la nettoyer ; on termine les pièces en passant au brunissoir les parties qui ne doivent pas conserver le mat.

Lorsqu'on veut obtenir un beau mat, on met en couleur avec un mélange d'alun, de chlorure de sodium et de nitrate de potasse ; on en fait une bouillie à chaud pour en recouvrir toutes les parties de

Digitized by Google

la pièce solidement fixée à une tringle de fer ; on chauffe à un feu vif de charbon de bois placé sur une plaque de fonte ; on retourne la pièce pour que toutes les parties soient également chauffées au point de fondre les sels ; on plonge alors dans un baquet plein d'eau froide qui détache et dissout immédiatement les sels. Lorsque les attaches en fer ont laissé des traces sur l'objet doré, on le plonge quelques instants dans l'acide chlorhydrique, puis on le lave à grande eau ordinaire, puis à l'eau distillée, et l'on sèche.

On dore de diverses autres manières par l'intermédiaire du mercure et de la chaleur. Le cuivre doré qui sert à fabriquer les boutons est en feuilles minces : on frotte un des côtés avec une dissolution de nitrate de mercure, on y applique alors des feuilles d'or battu, on chauffe, puis on lamine. Il faut mettre en couleur les objets fabriqués de cette manière ; pour cela on les barbouille avec un mélange de sels qui ont été fondus ensemble dans leur eau de cristallisation avec une petite quantité d'acide nitrique étendu de 2 fois son volume d'eau ; lorsque les sels sont fondus, après avoir agité pour rendre le tout homogène, on le coule dans des boîtes en bois garnies intérieurement de papier. Le mélange de sels est composé de :

Sulfate de fer.	34
Sulfate de zinc	17
Alun	9
Nitrate de potasse	40

On opère comme dans les cas précédents.

On dore l'argent au feu au moyen de l'amalgame, aussi facilement que le cuivre, c'est ce qui fait ce que l'on nomme *vermeil*.

La dorure au *sauté*, du même genre que celle que nous venons de décrire, n'en diffère que par la manipulation ; elle ne sert que pour dorer au feu les petits objets, que l'on place dans une terrine de grès avec une dissolution de nitrate de mercure très-étendue d'eau ; on saute les objets dans la terrine, pour qu'ils soient également en contact avec la dissolution mercurielle ; on agite ainsi jusqu'à ce qu'ils soient devenus blancs ; on y ajoute alors l'amalgame d'or, et l'on agite de même pour que la dorure soit égale ; lorsque l'on juge qu'il y a une suffisante quantité d'amalgame fixée, on jette le tout dans une passoire en cuivre : après avoir lavé à grande eau, on la met au-dessus d'un feu vif, et l'on saute continuellement pour répartir également la chaleur dont on continue l'action jusqu'à ce qu'on ait volatilisé tout le mercure.

Digitized by Google

On nomme dorure *au bouchon*, une dorure extrêmement mince qui ne sert que sur l'argent. On lui a donné ce nom parce que l'on se sert d'un liége taillé pour frotter les filets; on la nomme aussi dorure *au pouce*, parce que l'on frotte les endroits unis avec ce doigt. On applique l'or divisé sans intermédiaire; il est préparé d'une manière particulière. On dissout de l'or pur dans un mélange de 10 parties d'acide nitrique avec 4 de chlorure d'ammonium, ou sel ammoniac, et 1 de nitrate de potasse; on verse la dissolution dans un vase au fond duquel on a placé des carrés de toile de fil, on les laisse imbiber parfaitement, puis on les retire au moyen d'une pince de bois, et on les fait sécher à l'abri de la lumière. Lorsqu'ils sont presque secs, on les suspend au-dessus d'un feu doux qui achève de les sécher, puis ils prennent feu; on les place alors sur une plaque de marbre où ils achèvent de se consumer facilement par l'action du nitrate de potasse. C'est au moyen de ces cendres, broyées à la molette, et délayées avec une très-petite quantité d'eau, que l'on opère : il est nécessaire de brunir ensuite; autrement cette dorure, assez belle d'ailleurs, ne tiendrait pas.

ARGENTURE.

Les procédés qui servent pour argenter sont, à peu de chose près, les mêmes que ceux qui servent pour la dorure; ainsi on argente au trempé, à la pile, au mercure ou au feu, au bouchon, à la feuille, et il y a en outre l'espèce d'argenture que l'on nomme *blanchiment*.

L'argenture au trempé se fait parfaitement avec le bain au cyanure qui sert pour l'argenture à la pile, dont nous donnerons la composition; mais il réussit mieux en doublant la proportion de cyanure de potassium et celle de l'eau. L'argent qui se dépose au moyen de ce bain est d'un brillant très-vif, mais la couche en est très-peu épaisse; on doit employer le bain bouillant pour que l'opération puisse se faire : à froid le dépôt est presque nul. Les pièces doivent être dérochées, décapées et ravivées avec le même soin que pour la dorure; en général ce bain n'opère pas bien quand il est neuf, à moins que l'on n'augmente la proportion de cyanure de potassium.

On obtient une argenture mate en composant le bain autrement : pour 1 partie de chlorure d'argent bien lavé on prend $6\frac{1}{2}$ de carbonate de potasse, 10 de ferrocyanure de potassium et 180

Digitized by Google

d'eau distillée ; on fait bouillir et l'on filtre. Ce bain doit être chauffé à l'ébullition pour opérer.

Pour argenter à la pile, on transforme 1 partie d'argent en nitrate neutre, puis en cyanure qu'on lave parfaitement ; on dissout d'une autre part 7 $\frac{1}{2}$ parties de cyanure de potassium dans 200 parties d'eau distillée ; lorsque la dissolution est achevée, on y ajoute peu à peu le cyanure d'argent, et l'on agite avec une baguette pour faciliter sa dissolution, en chauffant doucement. Lorsque le cyanure d'argent est entièrement dissous, on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on ajoute encore 500 parties d'eau distillée ; on chauffe encore quelques instants, puis on laisse refroidir la dissolution, qu'il est souvent nécessaire de filtrer : on se sert de ce bain à froid. On peut cependant argenter à chaud : l'opération est beaucoup plus rapide, quoique l'on n'agisse qu'avec une pile moins énergique, que pour l'opération à froid ; souvent même on se dispense de l'emploi d'une pile proprement dite placée en dehors de l'appareil, on se contente alors d'entourer les objets avec un fil de zinc au moyen duquel on les suspend ; le bain, quand on opère ainsi, doit contenir un peu plus d'argent, ou, ce qui revient au même, un peu moins de cyanure de potassium.

Lorsque le bain est neuf il fonctionne moins bien, à moins qu'on n'y ajoute un peu d'ammoniaque et qu'on le fasse bouillir pendant 1 ou 2 heures, selon qu'il est moins ou plus considérable : on peut se dispenser de cette précaution lorsqu'on a un reste de vieux bain que l'on ajoute alors au nouveau.

L'argenture obtenue au moyen des bains de cyanure prend souvent, au bout d'un peu de temps, une teinte jaunâtre, due à la présence d'un sous-cyanure d'argent qui se dépose en même temps que le métal ; ce fait, ou plutôt la cause de cet effet a été découverte par un amateur qui eut l'idée de chauffer les pièces au rouge après les avoir barbouillées avec du borax réduit en poudre et mis en bouillie avec un peu d'eau ; le borax en fondant décompose le sous-cyanure ; lorsque la fusion du borax est opérée, on plonge les pièces dans de l'acide sulfurique à 5° du pèse-acide qui dissout le sel et laisse l'argent avec une blancheur parfaite et aussi inaltérable que celui qui est déposé par tout autre procédé ; l'argent devient alors mat, et il faut le brunir. Cette opération a l'inconvénient de recuire un peu le métal, ce qu'il est nécessaire d'éviter pour certains objets comme les couverts, les timbales ; il vaut mieux alors, dans ce but, ne pas retirer les pièces

Digitized by Google

du bain quand l'opération est achevée, mais interrompre seulement le courant; le cyanure de potassium, qui est toujours en grand excès dans les bains, dissout en peu de temps le sous-cyanure.

Il faut d'ailleurs, quand les pièces sont terminées, les laver au sortir du bain, les sécher, gratte-boesser et brunir au besoin.

L'argenture que l'on nomme *à la feuille* se fait comme la dorure que nous avons indiquée pour le cuivre destiné à la fabrication des boutons. C'est une argenture au feu; celle que l'on fait au mercure s'obtient, comme la dorure de même espèce, en remplaçant l'amalgame d'or par celui d'argent, qu'on prépare de la même manière.

On trouve dans quelques localités un amalgame naturel semblable à celui qui sert pour l'argenture; il est souvent cristallisé; il forme deux variétés distinctes dans leur composition: 1° le *mercure argental* qui est, en cristaux de la forme de dodécaèdre, soit en lames, et qui est composé de :

Argent.	36
Mercure.	64
	100

2° l'*arquérite*, qui est quelquefois en octaèdres ou en aiguilles, est composé de :

Argent.	86,5
Mercure.	13,5
	100,0

Il y a une autre méthode d'argenture qui n'est qu'un blanchiment, qui se pratique souvent pour de petits objets, comme les agrafes, et qui ne dépose qu'une couche excessivement mince de ce métal. Cette argenture se fait ordinairement sur le cuivre : quand on veut la faire sur le fer, il faut que ce métal soit préalablement cuivré; autrement l'argent du bain serait immédiatement réduit, et se déposerait sans s'attacher aux pièces.

Pour opérer, on fait un mélange de chlorure d'argent avec une grande quantité de crème de tartre et de chlorure de sodium en quantités égales; on en fait une pâte que l'on met dans une grande quantité d'eau bouillante, qui ne tarde pas à dissoudre le tout; on y plonge les objets à argenter, préparés d'ailleurs comme pour les autres procédés. Lorsque les objets sont de très-petite dimension et ne peuvent être accrochés, on les place dans une passoire comme pour la dorure au trempé; c'est en effet une argenture au trempé, et par conséquent peu solide, mais souvent d'un beau brillant.

Digitized by Google

Enfin on argente aussi au bouchon, au moyen d'une pâte composée de 1 partie de chlorure d'argent, 3 de crème de tartre et 5 de chlorure de sodium, triturés ensemble avec un peu d'eau pour en faire une pâte qui doit être broyée jusqu'à ce que le mélange soit bien homogène; on le conserve dans des vases en porcelaine pour qu'il ne soit pas altéré par la lumière; on opère avec ce mélange comme pour la dorure au bouchon. On se sert aussi d'un mélange composé de :

Chlorure d'argent.	3
Carbonate de potasse.	6
Chlorure de sodium.	3
Craie.	2

C'est ce mélange qui sert ordinairement pour blanchir les échelles de thermomètres, baromètres, etc.

Lorsque la dorure ou l'argenture sont usées, et que l'on veut les soumettre de nouveau à ces opérations, ou bien si des pièces ont été manquées, il est nécessaire d'enlever complétement l'or et l'argent pour pouvoir réussir. Pour enlever l'or sur les pièces en cuivre, il faut les plonger dans un mélange de 1 partie d'eau régale faite avec 2 volumes d'acide chlorhydrique, 1 d'acide nitrique très-concentré, et 3 d'acide sulfurique à 66°; ce mélange doit être froid. Dans ces conditions, l'eau régale dissout parfaitement l'or sans que le cuivre soit attaqué; ce serait le contraire si l'on y ajoutait de l'eau; c'est pourquoi il est nécessaire d'employer les acides très-concentrés : l'opération est lente, mais sûre. Lorsque l'or a été entièrement dissous, on retire les pièces qu'on doit laver, afin de les traiter par les moyens indiqués pour les pièces neuves, avant d'essayer de les dorer de nouveau. On précipite ensuite l'or de la dissolution au moyen du sulfate de protoxyde de fer, après l'avoir étendu d'une grande quantité d'eau; cette opération se nomme *dédoré*.

Le procédé pour enlever l'argent est du même genre : on mêle 1 partie d'acide nitrique pur avec 20 d'acide sulfurique à 66° : ce mélange porte dans les arts des noms d'*eau reine* ou de *dédrogue*. On peut opérer à une douce chaleur; dans ce cas, on ne chauffe pas pour le dédoré, parce que l'on chasserait le chlore produit par l'eau régale avant qu'il ait eu le temps d'agir sur l'or, tandis que l'acide nitrique ne se votatilise qu'à une température beaucoup plus élevée. Lorsque les pièces sont désargentées, on les traite comme celles qui

Digitized by Google

ont été dédorées. On sépare ensuite l'argent de la dissolution, en ajoutant un peu de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique à la dissolution étendue d'eau préalablement : puis on réduit le chlorure, lavé convenablement, par l'un des procédés que nous avons indiqués.

PLATINAGE.

Jusqu'ici le platinage n'a été qu'un objet de curiosité : s'il avait été possible de le déposer de manière à ce qu'il ne présentât pas de solutions de continuité, c'eût été d'une grande utilité pour les laboratoires en l'appliquant seulement dans l'intérieur de capsules de cuivre; mais, de quelque manière que l'on s'y soit pris jusqu'ici, on n'a pas pu parvenir à ce point. M. Roseleur a cependant décrit un bain au moyen duquel on obtient un résultat supérieur à tous ceux que donnent les autres dissolutions sans résoudre toutefois cette difficulté.

On dissout 10 grammes de platine en éponge dans un mélange de 150 grammes d'acide chlorhydrique pur à 23 ou 24 degrés de l'aréomètre de Baumé, c'est-à-dire d'une densité de 1,19 environ, et 100 grammes d'acide nitrique à 40 degrés, ou d'une densité de 1,38. Lorsque la dissolution est opérée, on évapore dans une capsule pour chasser l'excès d'acide et presque à siccité. Lorsque le sel est refroidi, on le dissout dans 500 grammes d'eau distillée ; on dissout d'autre part 100 grammes de phosphate d'ammoniaque dans 500 grammes d'eau distillée, que l'on ajoute à la dissolution de platine. Enfin, d'une autre part, on dissout 500 grammes de phosphate de soude dans un litre d'eau distillée ; l'on ajoute peu à peu cette dissolution au mélange précédent et l'on fait bouillir en remplaçant constamment l'eau évaporée. Pendant l'ébullition l'ammoniaque se dégage ; le précipité qui s'était formé se dissout, et la liqueur, qui était alcaline et jaune, devient incolore et légèrement acide : c'est au moyen de ce bain que l'on opère. Le dépôt est gris-perle, mat ; pour le brunir, il faut frotter très-fortement avec un brunissoir en agate.

ZINGAGE.

L'application du zinc sur le fer peut se faire par voie humide au moyen de la plupart des sels doubles de zinc et d'ammoniaque contenant un excès de cet alcali. Cette application n'offre d'utilité que pour recouvrir le fer, auquel on donne alors dans le commerce le nom de *fer galvanisé*. Dans cet état, ce métal résiste beaucoup

Digitized by Google

mieux aux effets de l'air humide, le zinc s'oxydant de préférence au fer; mais le procédé hydro-électrique ne donne pas de résultats aussi bons que l'emploi d'un bain de zinc fondu, dans lequel on plonge les objets à recouvrir préalablement parfaitement décapés, et plongés chauds dans de la graisse, comme pour la fabrication du fer-blanc.

ÉTAMAGE.

L'étamage se fait par voie humide et par voie sèche : par la voie humide, on étame depuis longtemps les menus objets en cuivre ou en laiton au moyen d'un bain très-simple, composé de crème de tartre, d'étain grenaillé et d'eau ordinaire. On fait bouillir, et l'on y ajoute les épingles, agrafes, etc. Après quelques minutes d'ébullition, tout est parfaitement recouvert d'une couche excessivement mince d'étain, mais d'un beau blanc et brillant. Ce procédé pourrait être employé de même pour étamer le fer; mais il faudrait commencer par cuivrer assez fortement, sans quoi l'étain se déposerait en grande quantité mais gris, pulvérulent et cristallin, et sans aucune adhérence.

L'étamage galvanique s'opère facilement au moyen de bains composés avec les cyanures, comme pour ceux de cuivre, or ou argent, en se servant, de même que pour eux, d'une pile indépendante du bain.

Dans la pratique industrielle, on préfère se servir de bains d'une autre composition qui permettent d'obtenir des produits d'aussi bonne qualité, sans se servir de pile indépendante, mais en constituant simplement la pile au moyen des pièces elles-mêmes et d'une plaque de zinc percée de trous qui leur sert de support si elles sont de très-petites dimensions, ou bien en ajoutant au bain des copeaux de zinc qui soient en contact avec elles. Tous les bains ne sont pas également bons pour obtenir économiquement de beaux et solides résultats : nous allons en citer deux que nous avons été chargé de vérifier, et qui sont, surtout le second, dans les meilleures conditions :

Crème de tartre.	10
Protochlorure d'étain cristallisé. .	1
Eau.	100

On dissout le tout au moyen de l'ébullition : le bain a une réaction acide.

Digitized by Google

La composition suivante, beaucoup plus compliquée, et qui présente une difficulté par le peu de certitude de trouver du pyrophosphate de potasse convenablement préparé, fonctionne admirablement : c'est celui qui abandonne le moins d'étain en dehors des pièces à étamer. Il est composé de :

Pyrophosphate de potasse.	5
Protochlorure d'étain cristallisé. . .	1
Id. id. fondu. . .	4
Eau.	500

On dissout tous les sels ensemble à chaud.

Tous les autres bains que nous avons été chargé d'exécuter comparativement laissent déposer sur le zinc une quantité considérable d'étain cristallin et pulvérulent, qui constitue une perte sensible; car il faut, après l'avoir purifié, le convertir de nouveau en chlorure. Ces bains, dont la composition est de M. Roseleur, sont utilisés dans l'industrie des épingles en fer, qui tendent à faire disparaître bientôt les épingles en laiton. Ils servent aussi à l'étamage de la fonte pour les ustensiles culinaires ; mais il faut préalablement maintenir pendant longtemps ces vases dans une dissolution bouillante de pyrophosphate de potasse, qui prend une odeur infecte après avoir agi. L'étain qui se dépose est d'un blanc aussi beau que celui de l'argent.

L'étamage des pièces en cuivre s'opère par la voie sèche beaucoup plus aisément que par la voie humide; les ustensiles de cuisine, les baignoires, etc., ne sont étamés qu'à l'intérieur; on commence par les nettoyer parfaitement en les frottant avec du grès en poudre humecté d'eau acidulée avec des acides acétique ou oxalique; lorsque les pièces sont ainsi bien décapées, on les essuie et les chauffe; on y met un peu de sel ammoniac en même temps que de l'étain, la température doit être assez élevée pour que l'étain puisse fondre facilement; on frotte au moyen d'étoupe pour passer le sel ammoniac sur toutes les parties en même temps que l'étain : le sel ammoniac a pour but de réduire l'oxyde de cuivre qui pourrait exister encore à la surface et faciliter l'adhérence du métal; on passe ainsi successivement sur toutes les parties jusqu'à ce que l'étamage soit complet; en frottant ensuite et inclinant le vase, on détache et fait tomber l'étain qui est surabondant.

Digitized by Google

PLOMBAGE.

On peu opérer le plombage par voie humide au moyen du plombite de potasse : ce procédé n'offre, pour ainsi dire, aucun intérêt; mais le plombage au moyen du plomb fondu, et pratiqué comme pour la fabrication du fer-blanc est l'objet d'une industrie importante qui rentre de même dans la métallurgie, et dont nous parlerons à la suite de la fabrication du fer-blanc.

Mais, si l'application du plomb métallique par voie humide est peu intéressante, celle du bioxyde de plomb par voie électrique, en couches minces sur le cuivre, ou mieux sur le laiton décapé comme pour la dorure au trempé, offre un des plus curieux et des plus beaux jeux de couleur que l'on puisse imaginer. Cette charmante expérience, due à M. Becquerel, a été décrite au bioxyde de plomb.

FERRAGE.

Le dépôt du fer sur le cuivre, par voie hydroélectrique, ne peut être obtenu qu'au moyen de la combinaison du protochlorure de fer avec le chlorure d'ammonium : nous avons tenté vainement, pour le travail qui nous fut demandé par un doreur de Paris, l'emploi de tous les autres sels doubles; au moins le succès était toujours incertain, et jamais le fer n'avait une adhérence parfaite ni une couleur et un éclat satisfaisant. Ce sel double ne peut être obtenu convenablement qu'en maintenant en ébullition pendant quelque temps une dissolution de sel ammoniac avec de la limaille de fer ne contenant pas de cuivre ; le bain doit être employé froid, et il faut au moins 100 parties d'eau pour 1 de sel ammoniac employé. Dès que le sel double est produit, on filtre la dissolution qui doit être conservée dans des flacons parfaitement remplis et bouchés hermétiquement pour empêcher la suroxydation du fer. Le métal ainsi déposé est d'un blanc grisâtre : son éclat est très-vif; il n'a pas besoin d'être gratte-boessé ; il faut laver seulement les pièces avec le plus grand soin et les sécher immédiatement dans la sciure chaude : il semble d'une passivité absolue; exposé aux vapeurs acides pendant plusieurs années, à la Faculté des sciences, il n'avait rien perdu de son éclat. Nous avons pu cependant déposer le fer avec une dissolution de sulfate simple de protoxyde, mais il fallait, pour réussir, que la liqueur fût légèrement acidifiée; autrement on n'obtenait qu'un dépôt d'oxyde en mamelons concrétionnés; le dépôt

Digitized by Google

métallique avait peu d'adhérence et d'épaisseur ; si l'on voulait prolonger l'opération, l'oxyde apparaissait à son tour.

Il est évident, d'après ce que l'on vient de voir, que l'on peut déposer ainsi la plupart des métaux, tels que le cadmium, l'antimoine, le bismuth, le nickel, le cobalt. On devrait essayer de déposer ainsi le palladium pour les échelles des instruments de précision, parce que ce métal, qui n'est pas, il est vrai, aussi blanc que l'argent, a sur lui l'avantage de ne pas noircir par les émanations sulfureuses, souvent disséminées dans l'atmosphère.

GALVANOPLASTIE.

Le galvanoplastie n'est qu'une modification des procédés que nous venons de décrire, et dans lesquels on n'a pour but que de déposer une couche d'une très-faible épaisseur d'un métal quelconque sur un autre : la galvanoplastie a pour but, au contraire, de déposer une épaisseur considérable d'un métal sur un moule, soit en métal, soit en toute autre substance dont on rend la surface conductrice, si elle ne l'est pas ; mais, dans tous les cas, il faut s'arranger de manière à ce que le métal ne puisse pas adhérer à la surface du moule quand il doit en être détaché pour en représenter le relief ; quelquefois cependant elle sert à recouvrir entièrement des objets en plâtre, comme statuettes, par exemple, en couche assez mince pour qu'aucune partie des reliefs ne soit effacée ; dans ce cas l'adhérence est plutôt nécessaire.

C'est presque toujours le cuivre que l'on dépose ainsi ; cependant on reproduit aussi des médailles en argent ou en or ; nous parlerons seulement du cuivre, qui seul offre un véritable intérêt industriel.

On se sert toujours d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre, que l'on doit rendre acide par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le bain doit toujours être maintenu saturé du sel de cuivre. On se sert quelquefois d'une pile indépendante, mais plus habituellement on constitue une pile au moyen du bain lui-même ; c'est toujours au moyen de cette dernière disposition que l'on opère lorsqu'il ne s'agit de reproduire qu'un objet de petite dimension.

PRÉPARATION DES MOULES.

Lorsque le moule est en métal, et qu'on ne veut pas qu'il y ait adhérence, on peut le recouvrir d'une couche excessivement mince

Digitized by Google

de plombagine ou graphite qu'on applique à sec au moyen d'un pinceau en blaireau ; puis, au moyen d'un autre pinceau, on frotte légèrement pour enlever toute épaisseur à ce dépôt. Si le moule n'est pas composé d'une substance conductrice, comme acide stéarique, gutta-perka, gélatine, etc., on la rend conductrice par plusieurs moyens : 1° en la recouvrant uniformément d'une couche de plombagine comme dans le cas précédent : cette plombagine doit être parfaitement pure et fixe ; après avoir été pulvérisée et traitée par de l'eau régale avec laquelle on la laisse en digestion pendant quelques heures, on la lave, puis on sépare par lévigation les parties les plus fines. On peut avantageusement remplacer le graphite par les bronzes en poudre impalpable que l'on vend comme bronze de couleur, et dont nous avons donné le mode de fabrication dans ce volume, p. 248... Cette matière réussit généralement mieux que le graphite, qui ne se montre pas toujours suffisamment conducteur. Ces moyens sont suffisants pour les moules proprement dits ; mais, lorsqu'on veut opérer la galvanoplastie pour recouvrir des objets délicats sur lesquels il faut que la couche métallique adhère, comme des feuilles, des insectes, etc., on doit suivre une autre méthode : c'est au moyen de dissolutions d'argent, d'or ou de platine que l'on y parvient ; on recouvre au moyen d'un pinceau toutes les parties de l'objet, avec la dissolution métallique étendue d'eau, on laisse sécher pour recommencer une ou deux fois afin d'être certain qu'aucun point n'en soit recouvert : on laisse sécher chaque fois à l'abri de la lumière, puis on expose les pièces au contact du gaz hydrogène phosphoré, qui réussit mieux que l'hydrogène seul ou l'acide sulfhydrique : ces gaz réduisent le métal de la dissolution, et il forme une couche conductrice continue sur toute la surface de l'objet.

Lorsque le moule est composé d'une substance qui pourrait être pénétrée par le bain comme le plâtre, etc., on lui enlève sa perméabilité en le laissant tremper dans de l'acide stéarique, de la cire ou du suif fondus jusqu'à ce qu'il en soit entièrement pénétré. Pour faire cette opération, on attache convenablement la pièce avec un fil de laiton pour le tenir suspendu et complétement immergé dans la matière en fusion qui doit être faite au bain-marie ; la matière grasse liquide déplace peu à peu l'air qui se trouve renfermé dans les pores du moule ; on ne le retire que quand on ne voit plus de bulles se dégager.

Lorsque le moule doit être recouvert seulement dans l'intérieur que l'on veut reproduire en bosse, comme une médaille, un bas-relief,

Digitized by Google

pour empêcher le dépôt de se déposer sur les autres parties, on les recouvre d'une couche d'un vernis qui ne soit pas attaqué par la dissolution saline : c'est souvent un mélange de cire et de térébenthine; on recouvre de même le support dans toutes les parties qui doivent être plongées dans le bain. Le moule à reproduire ou l'objet à recouvrir sont habituellement suspendus verticalement; cependant, pour les moules de médailles ou de très-petits bas-reliefs, ils sont placés sur une plaque en cuivre horizontale fixée à une tige de même métal qui est maintenue verticale, et que l'on met en communication avec le support d'une plaque de zinc constituant avec le moule une pile véritable dépendante du bain qui sert de conducteur. Dans ce cas, la plaque de zinc, qui doit être amalgamée, est placée dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique et contenue dans un cylindre en verre AB (*fig.* 308) un peu conique, ouvert par les deux extrémités. A la partie qui doit être en bas et qui est pourvue d'un rebord, on tend une membrane, comme un morceau de vessie parfaitement dégraissée BC, solidement fixée par un cordon.

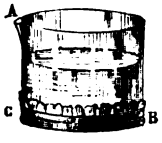


Fig. 308.

Voici (*fig.* 309) quelle est la disposition générale de l'appareil, qui peut d'ailleurs être modifié quant aux modes de suspension. Le vase AB de la fig. 308 est posé au-dessus d'un autre vase cylindrique en verre GF, au moyen d'un anneau en métal reposant sur ses bords par trois pates C, D, E, de manière à ce qu'il puisse pénétrer de quelques centimètres dans la dissolution de sulfate de cuivre que contient ce vase; il est posé sur un support en bois, à l'une des extrémités duquel est fixée une tige en bois ou en cuivre HI : un cadre en cuivre KL est passé sur cette tige, et peut être élevé ou abaissé au besoin; on le maintient à la hauteur convenable au moyen de la vis de pression L; la partie K de ce cadre est percée de deux trous verticaux dans lesquels on passe deux gros fils de cuivre M et N servant de conducteurs; le fil M sert de support au moule O, qui est plongé dans la dissolution de sulfate de cuivre; le fil N sert de sup-

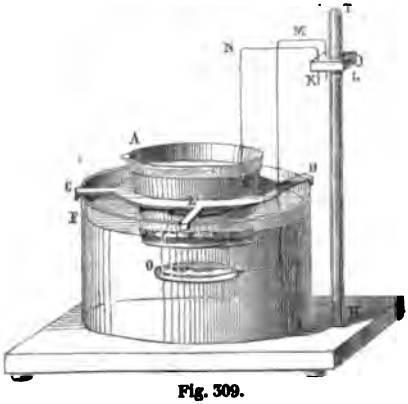


Fig. 309.

Digitized by Google

port à la plaque de zinc P qui est dans l'acide sulfurique étendu que l'on a introduit dans le vase AB; ces deux conducteurs sont tenus dans leurs positions respectives par des vis de pression adaptées au cadre en K, on peut ainsi à volonté éloigner ou rapprocher le moule de la plaque de zinc ou réciproquement : on les éloigne, si l'on voit que le dépôt du cuivre se fait trop rapidement; ce qui donnerait une mauvaise épreuve; on les rapproche, au contraire, si l'opération marche avec trop de lenteur : en les éloignant, on diminue la force du courant électrique qui doit toujours être très-faible; en les rapprochant on lui donne plus d'intensité. Il faut disposer le tout de manière à ce qu'il n'y ait pas une notable différence de niveau entre les deux liquides; cependant il y a moins d'inconvénient avec le diaphragme en membrane qu'avec ceux qui sont faits en terre poreuse, avec lesquels l'endosmose est plus facile : lorsqu'on se sert de pareils diaphragmes, il faut toujours que le niveau de la dissolution de cuivre soit plutôt supérieur qu'inférieur à celui de la liqueur dans laquelle plonge le zinc, pour que le sel de ce métal, qui se forme pendant l'opération, ne puisse pas pénétrer dans la dissolution de cuivre. Les diaphragmes en terre poreuse ne servent que pour les appareils dans lesquels le moule est placé verticalement; pour les objets de très-grande dimension le diaphragme est une toile à voile très-serrée.

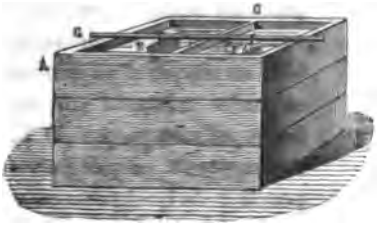


Fig. 310.

La disposition la plus simple pour ce mode d'opérer est une caisse en bois AB (*fig.* 310), garnie intérieurement d'un mastic qui soit inattaquable par les dissolutions salines ou acides; on la sépare en deux compartiments égaux au moyen d'une cloison, CD, en terre cuite poreuse, ou mieux en plâtre parfaitement mastiqué, pour empêcher le mélange des deux liqueurs. L'eau acidulée étant placée du côté E, et la dissolution de sulfate de cuivre du côté F, on pose une tringle en cuivre GH dans le sens de la longueur de la caisse, et l'on y suspend en E la plaque de zinc amalgamé, en F le moule. On peut facilement les éloigner ou les rapprocher l'un de l'autre en faisant glisser sur la tringle les fils de cuivre auxquels ils sont suspendus, pour activer ou ralentir l'action. Cette disposition est plus commode que la précédente pour la manipulation. On peut facile-

Digitized by Google

ment retirer de temps en temps le moule pour mieux juger de la marche de l'opération. Cependant cette disposition présente un inconvénient, dû à ce qu'il s'établit des courants ascendants ou descendants pendant l'action; il en résulte souvent des stries sur le dépôt; il n'y a pas à s'en préoccuper, lorsque c'est de la galvanoplastie non adhérente que l'on fait; mais, s'il s'agit d'un dépôt adhérant qui doit recouvrir seulement les objets, comme statuettes, bustes, feuilles, il faut tâcher de l'éviter et, pour que l'épaisseur du dépôt soit la même sur toute la surface, il faut renverser le moule, c'est-à-dire mettre en haut la partie qui était en bas et qui se charge toujours plus que l'autre. Lorsque le dépôt doit être adhérent, il ne faut lui laisser acquérir qu'une épaisseur très-faible, comme une feuille de papier; autrement la surface, au lieu d'être unie, serait grenue.

Lorsqu'on se sert d'une pile indépendante du bain, on n'a besoin que de la dissolution de sulfate de cuivre; on met les moules en communication avec le pôle négatif de la pile; et le pôle positif est attaché à une plaque de cuivre dont la forme et la dimension dépendent de l'objet que l'on veut reproduire ou recouvrir. Ainsi, lorsqu'il s'agit de recouvrir une statuette, un buste, il faut que la plaque de cuivre soit recourbée de manière à ce qu'elle enveloppe l'objet à recouvrir.

On peut au moyen de ces procédés reproduire les médailles entières : pour cela on forme le dépôt sur les deux moules, dont l'un représente la face et l'autre le revers; puis, lorsque le dépôt est formé sur les deux moules, on les place en regard l'un de l'autre à une distance convenable pour que, l'intervalle entre les deux moules étant parfaitement rempli, la médaille ait la même épaisseur que le modèle. On a reproduit de cette manière des médailles antiques en cuivre, en argent et en or.

Comme la reproduction avec ces deux métaux est trop coûteuse, on se contente de les faire en cuivre, puis on les argente ou les dore par les procédés que nous avons donnés précédemment. Les médailles en cuivre que l'on ne dore et n'argente pas doivent être bronzées par l'un des procédés connus. Ainsi l'on peut, après les avoir détachées des moules et ébarbées convenablement, les frotter avec un mélange d'acétate de cuivre et d'ammoniaque au moyen d'un pinceau en blaireau; on les retourne au-dessus d'un feu de mottes très-doux pour les sécher : on renouvelle cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu une teinte convenable et uniforme; alors

Digitized by Google

on frotte la pièce avec un autre pinceau trempé dans l'huile d'olive: c'est ce que l'on nomme *arrêter* la couleur; puis, lorsqu'elle est parfaitement ressortie, on essuie avec un linge fin pour enlever l'huile qui n'est jamais qu'en petite quantité, parce qu'il faut avoir le soin de presser un peu le pinceau contre les parois du vase, dans lequel est l'huile, avant de s'en servir.

On bronze aussi au moyen d'un mélange de parties égales de sanguine et de plombagine, mis en bouillie au moyen d'un peu d'eau: on chauffe alors la médaille; et, quand elle est refroidie, on la frotte avec une brosse douce que l'on passe de temps en temps sur un morceau de cire jaune.

On peut modifier les mélanges que nous venons de citer pour faire varier la couleur du bronze soit en laissant le mélange salin agir pendant plusieurs heures à froid; ce qui donne une couleur vert-bleuâtre, soit en passant ensuite un peu d'ammoniaque sur certaines parties ou sur la surface entière pour donner une teinte plus bleue. Les mélanges à bronzer se vendent tout préparés dans le commerce.

On ne colore pas uniquement les objets en cuivre; on le fait aussi pour les pièces en argent. On fabrique depuis quelques années des bijoux en argent auxquels on donne une teinte brunâtre et que les bijoutiers nomment *argent oxydé,* quoiqu'il ne soit pas oxydé, mais bien sulfuré.

Cette coloration s'obtient en plongeant les pièces dans une dissolution extrêmement étendue du polysulfure de potassium, que l'on connaît sous le nom de *foire de soufre*. Cette dissolution doit être faite au moment de s'en servir, parce qu'au contact prolongé avec l'air elle s'altère et ne donne plus une coloration d'une aussi belle teinte.

Le *niel* est une coloration due aussi à des sulfures, mais qui doivent être fondus à la surface des pièces et y adhérer solidement. Le niel s'obtient au moyen d'un sulfure triple de plomb de cuivre et d'argent dont on fait varier les proportions, mais dont l'homogénéité doit être parfaite. Dans un niel ancien on a trouvé les proportions suivantes :

Argent.	1
Cuivre.	2
Plomb.	3

M. Mackensie indique les proportions suivantes comme donnant un niel d'un beau noir.

Digitized by Google

Argent.	18
Cuivre.	40
Plomb.	80

Quelquefois on ajoute de l'antimoine, qui rend le sulfure multiple plus facilement fusible. Pour obtenir ces sulfures aussi homogènes que possible, on fond le plomb dans un creuset; puis on y ajoute l'argent, enfin le cuivre, et l'on coule cet alliage dans une lingotière. On le fond de nouveau dans le même creuset; lorsque cette seconde fuion est presque parfaite, on fond dans un autre creuset environ six fois autant de soufre que les trois métaux ensemble; quelquefois on ajoute un peu de sel ammoniac au soufre. Quand l'alliage est bien fondu, on le coule lentement dans le soufre fondu; sa combinaison s'opère instantanément : on réduit ce sulfure triple en poudre très-fine : pour s'en servir, on le délaye avec une petite quantité d'une dissolution saturée de chlorure d'ammonium.

Avant d'appliquer cette pâte claire, on commence par graver la pièce; puis, au moyen d'un pinceau, on la recouvre complétement d'une couche mince de cette pâte; on laisse sécher; puis on chauffe dans une moufle dont la température doit être assez élevée pour fondre les sulfures et les faire adhérer. On retire alors la pièce, et, quand elle est refroidie, on enlève au moyen du polissage les sulfures de toutes les parties qui n'ont pas été creusées par le burin; de telle sorte que la gravure seule présente la belle couleur noire de ces sulfures, ce qui constitue le niel; les pièces ainsi travaillées se vendent presque le double du prix de l'argenterie ordinaire.

DAGUERRÉOTYPIE ET PHOTOGRAPHIE.

Lorsqu'on expose une lame d'argent aux vapeurs d'iode, sa surface se colore par suite de la formation d'iodure d'argent. Si l'on expose alors le côté iodé à l'action de la lumière, l'iodure est rapidement décomposé. Si, avant de l'exposer à l'action de la lumière, l'on recouvre cette plaque d'un écran opaque présentant des découpures, la lumière n'agira que sur les parties qui correspondent aux vides résultant des découpures. Si l'on plonge alors cette plaque dans une dissolution d'hyposulfite de soude, on dissout l'iodure resté intact; et dans ces places l'argent reparaît avec sa couleur naturelle, tandis que les places exposées à la lumière ont conservé une nuance un peu violacée; cependant on aperçoit peu de différence. Mais, en exposant la plaque à l'action de va-

Digitized by Google

peurs du mercure, avant de la mettre dans la dissolution d'hyposulfite, ces vapeurs ne s'attachent que sur les parties dont l'iodure a été décomposé, et qui paraissent d'un blanc éclatant. Si l'on traite alors la plaque par l'hyposulfite, il dissout l'iodure non décomposé, et l'argent paraît avec la couleur que lui a donné le polissage, et qui semble noire auprès de la couleur produite par l'amalgamation. Si donc certaines parties d'une plaque sont exposées à une lumière vive, d'autres à une demi-lumière, les autres étant dans l'obscurité; la décomposition de l'iodure, résultant de l'action de la lumière, sera proportionnée à son intensité, d'où il résultera nécessairement toutes les gradations de couleur du blanc au noir; les grises qui sont les intermédiaires, présentant moins de parties d'argent réduites, il y a moins de mercure amalgamé, et par suite une teinte moins blanche. Tel est le principe fondamental de cet art entièrement français, et qui est dû à Niepce, et non pas à Daguerre. Nous avons vu, en effet, des épreuves faites par le premier à Châlon-sur-Saône, à une époque antérieure à celle de ses relations avec l'heureux artiste qui en a eu la plus belle part d'honneur et de bénéfice, honneur que l'on reporte maintenant à juste titre sur le véritable auteur de cette belle découverte.

Quelque temps après les premiers essais de Niepce, et avant que les résultats auxquels il était arrivé avec Daguerre fussent connus, M. Talbot avait obtenu des images sur papier imprégné d'un sel d'argent, puis trempé dans une dissolution de chlorure de sodium pour transformer l'argent en chlorure enfin lavé et conservé à l'abri de la lumière jusqu'au moment de s'en servir : pour l'employer on posait dessus, soit une gravure, soit une feuille d'une plante; on comprimait entre deux glaces, et l'on exposait alors à la lumière solaire, qui, n'agissant qu'à travers les parties transparentes, ne décomposait le chlorure que dans les parties qui y correspondaient, et cela proportionnellement à la transparence de ces parties : lorsqu'on supposait que l'action de la lumière avait été assez prolongée, on la portait dans une chambre obscure : on enlevait les glaces et la gravure ou le végétal, puis on lavait d'abord la feuille de papier avec de l'eau contenant de l'ammoniaque ou de l'hyposulfite de soude (on enlevait ainsi le chlorure non altéré), puis avec de l'eau pure, et l'on faisait sécher : toutes les parties sur lesquelles la lumière avait agi étaient colorées par le chlorure décomposé, et la teinte variait selon l'intensité de son action, qui dépendait du plus ou moins de transparence : l'épreuve que l'on obtient ainsi donne des blancs où sont les noirs, et récipro-

Digitized by Google

quement : c'est ce que l'on nomme une *épreuve négative*. Au moyen de cette épreuve on obtient sur une autre feuille de papier, préparé de la même manière, les clairs à la place des ombres et des ombres à la place des clairs de cette épreuve, c'est-à-dire comme dans la gravure : on a ainsi une *épreuve positive*. On voit, d'après ce que nous venons de dire, que les plaques, papiers, glaces, etc., sensitifs, doivent toujours être préparés dans une chambre qui ne soit éclairée que par une bougie.

C'est cette expérience, base de cette modification du daguerréotype, qui constitue la photographie, dont on voit maintenant des épreuves d'une si admirable perfection.

Ces premiers essais ont été modifiés dans toutes leurs parties, dans le but d'obtenir les images plus nettes et avec plus de rapidité. Dans le commencement il fallait un certain nombre de minutes pour arriver à produire une image nette sur plaque d'argent; l'on ne pensait pas alors que jamais il serait possible de parvenir à faire des portraits; et l'on est arrivé à faire l'opération avec une telle rapidité, que l'on peut dire que l'action est instantanée.

Les plaques sont en plaqué à $\frac{1}{20}$ où à $\frac{1}{10}$; elles doivent être parfaitement planes; il faut qu'elles soient polies avec le plus grand soin : c'est un des points les plus importants pour arriver à de bons résultats; sans cela les images ne sont jamais nettes. Pour les polir on se sert de tampons de ouatte parfaitement préparée, et ne contenant rien qui puisse produire de raies sur l'argent. On met sur la plaque un peu de tripoli très-fin, obtenu par lévigation; on l'humecte ordinairement avec de l'alcool, et l'on frotte en tournant de manière à passer sur tous les points de la surface, en commençant par les bords. Lorsque ce premier poli a été donné, on recommence de la même manière avec un autre tampon, mais alors on frotte en ligne droite; on a remarqué qu'il fallait que le sens dans lequel on frotte fût horizontal par rapport à la position que l'on doit donner à la plaque dans la chambre obscure, et non vertical. Quand on voit que par cette seconde friction la plaque est suffisamment nette, on donne un nouveau poli avec un polissoir en bois garni d'une peau fortement tendue et comprimant de la ouatte qui le rend élastique. Il est monté comme un rabot : il a environ 1 centimètre de large et 5 à 6 de long; on frotte fortement à sec sur la plaque dans le même sens que précédemment, jusqu'à ce que le poli soit arrivé à la plus grande, perfection. Pour ces opérations, la plaque est fixée très-solidement sur une sorte de cadre sans saillies sur les bords et

Digitized by Google

sur lequel elle n'est maintenue que par les angles pour ne pas gêner le frottement en ligne droite. Il est nécessaire de ne faire ces opérations, ou au moins la dernière, qu'au moment de s'en servir.

Il y a plusieurs procédés pour rendre les plaques sensibles. Dans les premières tentatives, qui donnaient de bons résultats, mais que l'on n'obtenait que lentement, la plaque était posée dans le cadre de la chambre obscure, puis sur une cuvette en porcelaine de la forme et de la dimension des cadres, profondes de 3 à 4 centimètres (fig. 311) dont les bords sont pourvus d'une feuillure sur laquelle pose le cadre, on plaçait un peu d'iode grossièrement pulvérisé sur le fond de la cuvette, et l'on posait le cadre qui fermait la cuvette : on substitua bientôt le protochlorure d'iode à l'iode seul, puis le bromure d'iode; enfin, lorsqu'on se sert de l'iode, on expose quelquefois la plaque à un mélange d'air et de vapeur de brome; on obtient facilement ce résultat au moyen d'une eau bromée que l'on prépare de la manière suivante. On met de l'eau distillée dans un flacon, avec un excès de brome, et l'on agite de temps en temps jusqu'à ce que l'eau en soit saturée; on la conserve dans l'obsurité : cette dissolution sert à préparer l'eau faiblement bromée qui doit servir et qui s'obtient en mêlant 1 volume de cette dissolution avec 39 d'eau. Le temps de l'exposition de la plaque aux vapeurs d'iode ou de ses combinaisons varie selon la température : c'est par la nuance que prend la plaque que l'on voit si elle est propre à être employée : elle commence par prendre une teinte d'un jaune doré; puis graduellement elle en prend une violacée claire, qui est celle à laquelle on s'arrête. Si l'on continue l'action, la plaque se décolore, puis redevient jaune, etc. La couche d'iodure est trop épaisse pour que l'on puisse s'en servir; il faut alors la traiter par l'hyposulfite de soude pour dissoudre l'iodure, et polir de nouveau pour recommencer. Pour juger de la nuance de la plaque, on la soulève en avant, et on l'éclaire au moyen d'une feuille de papier blanc.

Fig. 311.

Lorsque l'on veut passer les plaques à l'eau bromée, après les avoir iodées, on ne fait passer la plaque qu'au jaune foncé commençant à devenir rose; on enlève alors la plaque pour la poser sur la cuvette contenant l'eau bromée, dont on ne met que la quantité exactement nécessaire pour en couvrir le fond; on n'y laisse la plaque que de 15 à 30 secondes, selon que la température est chaude ou

Digitized by Google

froide. Si les plaques y étaient exposées trop longtemps, l'image ne serait pas aussi nette. Cet effet se nomme *voile de brome*.

Le cadre dans lequel la plaque est maintenue se place dans un châssis qui la recouvre et la met à l'abri de l'action de la lumière : ce châssis est lui-même un cadre dont la partie qui recouvre la plaque est un panneau qui s'ouvre, soit comme une porte au moyen d'un ressort, soit en glissant dans une rainure, et qu'on lève quand le cadre est adapté à la chambre obscure, la lunette de la chambre est fermée par un obturateur ; on ouvre le cadre, puis on enlève l'obturateur; on a eu soin de mettre préalablement la lunette au point convenable pour que la plaque se trouve parfaitement au foyer.

L'opérateur laisse agir le temps nécessaire, qui varie selon la méthode qu'il a suivie pour préparer la plaque ; puis il replace lestement l'obturateur sur la lunette et ferme le cadre. Si la lumière n'a pas agi assez longtemps, on ne voit que les parties les plus éclairées ; si elle agit trop longtemps, les parties les plus obscures paraissent seules : on dit alors que l'épreuve est *brûlée*. Pour quelques objets il est cependant nécessaire de laisser agir fortement la lumière ; le feuillage est dans ce cas : si l'on prolonge suffisamment son action, il paraît avec autant de perfection qu'un autre objet quelconque : nous avons ainsi obtenu l'image d'un contre-espalier de vigne dans laquelle s'enlaçaient des capucines, et dont aucun des plus petits détails des feuilles n'échappe ; l'épreuve est d'un ton pareil à celui que pourrait donner la reproduction d'une gravure.

L'image ne paraît pas au sortir de la chambre ; elle n'est rendue visible qu'après son exposition aux vapeurs de mercure dans une sorte de boîte ABCD (fig. 312), dont la partie supérieure, inclinée sous un angle de 45 degrés, présente une ouverture à laquelle s'adapte exactement le cadre EF de la plaque : au tiers inférieur de la boîte il y a une séparation GH, au centre de laquelle se trouve une petite cuvette en fer I, dans laquelle on place un peu de mercure. Pour produire les vapeurs, on place dessous une petite lampe à alcool que l'on maintient jusqu'à ce que le thermomètre adapté à la partie supérieure latérale de la boîte marque + 70° au maximum ; on la retire alors. Pour reconnaître si l'action est assez prolongée on regarde la plaque au moyen d'une fenêtre, pla-

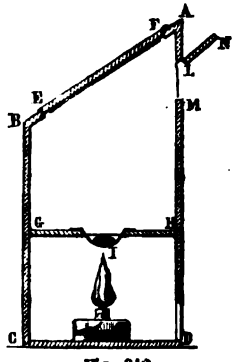


Fig. 312.

Digitized by Google

cée en LM, fermée par une lame de verre recouverte d'un volet LN que l'on soulève pour regarder en l'éclairant avec une bougie : il faut retirer l'épreuve dès que l'image paraît achevée, un excès de mercure la faisant passer ; il ne faut pas attendre que les noirs paraissent d'une couleur cendrée.

L'épreuve arrivée à ce point peut être examinée à la lumière pendant quelque temps sans inconvénient : il ne faut cependant pas tarder à la traiter par une faible dissolution d'hyposulfite de soude dans l'eau, 1 partie d'hyposulfite cristalisé et 9 d'eau, à laquelle on ajoute souvent de l'alcool; puis on lave à l'eau distillée et l'on sèche. Les épreuves peuvent être conservées dans cet état ; mais il vaut mieux les recouvrir d'une couche d'or tellement mince, qu'elle est assez transparente pour que le sujet soit parfaitement visible, mais qui cependant suffit pour le protéger contre de légers frottements. Pour déposer cette couche d'or, on pose la plaque sur un support qui la maintienne horizontale, et l'on verse dessus une dissolution d'une petite quantité de chlorure d'or dans l'hyposulfite de soude : cette dissolution doit se faire sans dépôt ni réduction de l'or; mais le chlorure d'or ayant une réaction acide et pouvant altérer l'hyposulfite, il est préférable de se servir de chlorure double d'or et de sodium, qui ne peut décomposer ce sel.

La plaque doit être entièrement couverte de cette dissolution : on chauffe alors très-légèrement avec la lampe à esprit-de-vin, que l'on promène rapidement sous la plaque, de manière à la chauffer également et successivement dans tous les points ; si l'on chauffait un peu trop, l'image se détacherait en écailles : l'image s'obscurcit d'abord, puis elle prend une grande vigueur de ton. Quand l'action est terminée, ce dont on s'aperçoit à la couleur qui doit être uniforme, et à l'apparition de bulles très-petites, on retire la lampe ; on fait écouler la liqueur, et on lave immédiatement la plaque à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis on la sèche : cette opération se fait en tenant la plaque par un de ses angles au moyen d'une pince plate ; on l'incline et la chauffe au moyen de la lampe, en commençant par le haut et la passant rapidement dans le sens de la largeur et la descendant à mesure que la dessiccation se fait ; il faut avoir le plus grand soin de ne chauffer que très-légèrement et juste assez pour vaporiser l'eau : arrivée à ce point, la plaque est terminée, et ne craint plus rien de l'action de la lumière.

L'action phrotogénique de la lumière décroit considérablement à mesure que le soleil approche de l'horizon ; ainsi, si, pour une pla-

Digitized by Google

que préparée convenablement, il fallait dans l'été 1 seconde pour obtenir un résultat satisfaisant à midi, par un beau soleil, à 6h du soir il faudrait 4 secondes à 7h, 15 à 20.

Lorsque le ciel est voilé par des nuages blancs, s'il faut 5 secondes, en opérant au midi, il en faut 10 pour obtenir le même résultat au nord.

Nous ne donnerons pas de plus amples détails sur cette opération, qui est presque abandonnée; nous dirons seulement que l'on peut repropuire l'image par galvanoplastie : cette contre-épreuve est aussi nette que l'épreuve elle-même, quand l'opération a été bien conduite. On est aussi parvenu à traiter les plaques de telle manière, par divers moyens, pour mordre sur les parties noires, que l'on a pu reproduire les images par impression. Les progrès de la photographie sur papier, sur verre, ont enlevé l'intérêt que présentaient ces recherches.

PHOTOGRAPHIE.

Les premiers essais de production d'images sur papier sensitif ont été tentés par M. Fox Talbot. Ces papiers sensitifs, préparés au moyen du chlorure d'argent seulement, avaient été employés antérieurement pour comparer la puissance d'action chimique des divers rayons du spectre solaire. Cette expérience avait montré que l'action chimique, nulle dans les rayons rouges, orange et jaune, commençait à se faire sentir dans le rayon vert, allait en croissant progressivement dans les rayons bleu, indigo et violet, et qu'au-delà de ce dernier, au dehors du spectre, cette action chimique était encore plus intense : on pourrait dire que cette expérience est le premier jalon de la photographie; en tout cas, ces résultats ont été mis à profit dans l'application. Ainsi, la petite fenêtre de la boîte à mercure, au lieu d'être garnie d'un verre blanc, recouvert d'un volet que l'on ne soulève que momentanément pour voir les progrès de l'action de la vapeur de mercure, a été fermée par un verre jaune qui permet de supprimer le volet et de voir sans interruption les progrès de l'amalgamation. Les ateliers des photographes ont souvent leurs vitraux garnis de rideaux bleus, qui mettent les opérateurs à l'abri de l'ardeur des rayons solaires sans diminuer sensiblement leur action chimique sur les plaques, verres, ou papiers sensibilisés.

La photographie sur papier donne des épreuves positives qui n'ont pas les mêmes qualités quand l'épreuve négative a été ob-

Digitized by Google

tenue sur papier que lorsqu'elle est faite sur verre : les premières ont en général un modelé plus prononcé et un ensemble plus harmonieux; les secondes ont un fini plus parfait; les détails les plus petits se voient mieux. On réussit plus sûrement avec les plaques de verre; cependant M. Baldus obtient, au moyen des épreuves négatives sur papier, des résultats qui ne laissent rien à désirer sous ce rapport; mais il est peut-être le seul qui ait pu jusqu'ici parvenir à cette perfection en suivant cette méthode.

PROTOGRAPHIE PAR ÉPREUVES NÉGATIVES SUR PAPIER.

Nous ne pouvons indiquer toutes les méthodes que l'on suit dans la préparation des papiers sensitifs pour les épreuves négatives et positives; nous en indiquerons seulement quelques-unes : chaque photographe modifie d'ailleurs les procédés selon les résultats qu'il obtient à la suite d'essais faits souvent, d'ailleurs, sans idées théoriques à ce sujet, mais un peu au hasard et par de nombreux tâtonnements : un grand nombre d'entre eux font un secret de leurs recettes, au moyen desquelles ils pensent réussir plus sûrement que leurs concurrents, qui, comme eux, en font un objet de spéculation : d'autres, au contraire, comme M. Niepce de Saint-Victor, s'empressent de communiquer les procédés nouveaux au moyen desquels ils parviennent à obtenir des résultats heureux.

PRÉPARATION D'UN PAPIER A IMAGE NÉGATIVE.

Le papier doit être choisi aussi uni que possible et présentant le grain le plus fin et le plus uniforme : on le coupe en morceaux de la grandeur convenable pour l'appareil dont on doit se servir; puis on pose chaque morceau séparément sur une liqueur préparée de la manière suivante. On dissout 1 partie de cyanure de potassium dans 30 parties d'eau distillée; puis on y ajoute un excès d'iodure d'argent; lorsque la liqueur en est saturée, on filtre.

D'autre part, on fait une dissolution composée de :

Iodure de potassium.	4 parties.
Iodure d'ammonium.	2 id.
Sucre de lait.	4 id.
Eau distillée.	120 id.

On mêle alors les deux dissolutions, puis on filtre de nouveau. Lorsque chaque feuille est bien humectée de la dissolution, ce qui de-

Digitized by Google

mande 8 à 10 minutes, on la retire ; on la pose sur une plaque carrée, en porcelaine ou en verre, de grandeur convenable pour que le papier puisse y poser à plat, sans être ployé ; et sur laquelle on a mis une couche de cette dissolution, quand il est bien égoutté après l'avoir retiré, on le suspend dans l'obscurité pour le laisser sécher : on peut en préparer un grand nombre d'avance et les conserver à l'abri de la lumière.

Pour se servir de ces feuilles, on leur fait subir une nouvelle immersion dans une dissolution composée de :

Eau distillée.	125
Nitrate d'argent.	10
Acide acétique cristallisable. . .	12

On ne fait que passer la feuille dans cette dissolution : on tend sur le cadre, et l'on expose à la chambre noire. Le temps nécessaire pour la production de l'image varie nécessairement selon l'intensité de la lumière.

En retirant l'épreuve de la chambre noire, on la passe immédiatement dans une dissolution composée de 4 grammes d'acide gallique dans 1 litre d'eau distillée. Les parties sur lesquelles l'iodure d'argent n'a pas été attaqué sont jaunâtres ; il faut le dissoudre pour arrêter et fixer l'image, en laissant l'épreuve plongée dans une dissolution composée de :

Eau ordinaire.	8
Hyposulfite de soude. . .	1

On laisse agir jusqu'à ce que la couleur jaune des parties contenant l'iodure d'argent ait complétement disparu ; on retire alors l'épreuve, qu'on lave à l'eau distillée et sèche : elle ne craint plus alors l'action de la lumière.

On suit encore d'autres méthodes ; dans la suivante, qui donne de beaux résultats, on commence par faire subir aux papiers une première préparation, après laquelle on peut les conserver presque indéfiniment pour en faire ensuite, au moment de s'en servir, des papiers à épreuves positives et négatives.

PRÉPARATION PRÉLIMINAIRE.

On passe à travers un linge fin le sérum du lait : on en prend $\frac{1}{2}$ litre ; on y ajoute un blanc d'œuf battu ; l'on fait bouillir pour clarifier complétement le petit lait, et l'on filtre : on y dissout à froid 5 pour 100 de son poids d'iodure de potassium.

Digitized by Google

On place le liquide dans une cuvette carrée et plate, et l'on y trempe une à une les feuilles coupées de grandeur convenable : il faut avoir soin d'éviter les bulles d'air, qui empêcheraient le contact de la dissolution avec le papier : après cinq minutes d'immersion, on accroche les feuilles par un angle, et on les laisse sécher pendant vingt-quatre heures ; le papier prend une teinte rosée.

On peut opérer au grand jour sans inconvénient et conserver ce papier en provision pendant plusieurs mois, pourvu que ce soit dans un endroit sec : il sert, ainsi que nous l'avons dit, à la préparation définitive des papiers négatifs et positifs.

PAPIER NÉGATIF.

On prépare une dissolution composée de :

Nitrate d'argent neutre.	6
Eau distillée.	64

Quand cette dissolution est achevée, on y ajoute

Acide acétique cristallisable.	11

Pour opérer, il faut ensuite agir dans l'obscurité ; on fait couler une quantité convenable de cette dissolution sur une glace parfaitement propre et tenue dans une position horizontale au moyen d'un support dont le pied est muni de vis qui servent à donner cette position : on étend également cette dissolution, au moyen d'un morceau de papier, en ne laissant sur la glace que la quantité de liquide nécessaire pour impressionner le papier ; puis on glisse à sa surface un des morceaux de papier préparés au sérum, en évitant les bulles d'air ; puis on le recouvre d'une feuille de papier fort, trempé dans l'eau distillée ; on recouvre d'une glace et l'on met le tout dans le châssis que l'on place immédiatement dans la chambre noire pour faire son épreuve. On impressionne plus ou moins son papier, selon l'intensité de la lumière au moment de mettre à la chambre noire, ou suivant que le modèle est plus ou moins clair.

L'épreuve est terminée, pour un paysage bien éclairé, avec un objectif simple, en 1 à 1 ½ minute, et le même temps pour un portrait avec un objectif double. Cependant on peut opérer plus rapidement au moyen de quelques précautions comme en plongeant le papier dans la dissolution de 5 parties d'iodure de potassium dans 120 d'eau distillée. On porte alors le châssis dans la chambre noire. On retire le papier que l'on plonge dans l'eau distillée, saturée d'acide

Digitized by Google

gallique pour rendre l'image apparente; on lave ensuite à plusieurs eaux; puis on plonge dans la dissolution, composée de 8 d'eau et 1 d'hyposulfite de soude pour dissoudre, comme dans le procédé précédent, l'iodure d'argent non altéré : en général cette immersion doit durer environ ½ heure. Après en avoir retiré l'épreuve, on doit la laver avec soin à plusieurs eaux; puis on laisse tremper pendant plusieurs heures et l'on fait sécher.

Souvent les photographes passent ces épreuves à la cire au moyen d'un fer chaud; ils lui donnent ainsi plus de transparence et peut-être plus de solidité.

Dans ce dernier procédé, l'emploi d'une dissolution saturée d'acide gallique devant être trop énergique, la réaction est certainement plus prompte; mais il est très-probable que c'est au détriment de la perfection du résultat.

PAPIERS POSITIFS.

On étend le papier à l'endroit sur un bain composé de :

Eau distillée.	100
Sel ammoniac.	100

On le laisse en contact avec cette dissolution pendant environ 3 minutes; puis on le sèche dans un buvard jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'humidité; on le place alors dans un autre bain, composé de :

Eau distillée.	100
Nitrate d'argent.	20

On y laisse le papier pendant plus ou moins de temps, 5 minutes si l'on veut avoir des tons noirs : cette dernière préparation doit être faite dans une chambre noire.

AUTRE PRÉPARATION.

On sature de l'eau distillée avec du chlorure de sodium pur; puis on prend 60 parties de cette dissolution, que l'on ajoute à 200 parties d'eau distillée : on met ce liquide bien mélangé dans une cuvette plate, et l'on y plonge le papier, qui doit être un peu fort, feuille à feuille, les unes au-dessus des autres en évitant les bulles d'air : après une immersion de ½ heure on les retire, et les suspend par un des angles à un cordon tendu; on les laisse sécher ainsi parfaitement : on peut les conserver indéfiniment dans un endroit sec, avant de les plonger dans la dissolution suivante, dont on ne fait

Digitized by Google

usage qu'au moment de l'opération. Cette nouvelle dissolution est composée de : nitrate d'argent, 20; eau distillée, 100. On coule une quantité convenable de cette dissolution sur une glace posée horizontalement, et l'on place dessus une des feuilles de papier ayant subi la première préparation : on le laisse ainsi pendant 5 à 10 minutes; puis l'on enlève et laisse sécher. Toute cette préparation doit être faite dans une chambre noire.

ÉPREUVE POSITIVE.

Pour obtenir l'épreuve positive, on pose l'épreuve négative sur un de ces papiers bien secs; on comprime dans le châssis l'épreuve négative en dessus, et recouverte d'une glace qui s'applique exactement sur le papier positif reposant sur une planchette qui fait le fond du châssis, et l'on expose à l'action du soleil.

Le temps de cette exposition varie selon l'éclat du soleil ou du jour, pendant l'expérience et même selon la température : aussi est-il nécessaire de faire plusieurs épreuves, insignifiantes d'ailleurs, pour mesurer préalablement le temps nécessaire pour obtenir le meilleur résultat; il vaut mieux pousser les épreuves un peu loin, plutôt que de ne pas continuer assez longtemps, sans cependant arriver au point où le papier positif prendrait une couleur vert-bronze.

Lorsqu'une épreuve est terminée, on emporte le châssis dans la chambre noire pour en retirer l'épreuve, qu'on lave de préférence dans l'eau distillée; on l'y laisse pendant $\frac{1}{4}$ d'heure; puis on plonge dans la dissolution d'hyposulfite; après 8 à 10 minutes on peut porter sans crainte la cuvette au jour, pour voir les progrès de l'action dissolvante du réactif : quand l'épreuve est assez éclaircie, on la retire et la lave en la laissant tremper pendant 5 ou 6 heures dans l'eau distillée, puis en la passant pendant $\frac{1}{4}$ d'heure dans une nouvelle eau; on sèche ensuite dans un buvard, si l'on est pressé; autrement on laisse sécher spontanément en suspendant par un angle.

On peut soumettre les épreuves à un satinage, pour redresser le papier et leur donner plus d'apparence.

ÉPREUVES NÉGATIVES SUR VERRE.

La préparation des verres se fait au moyen de la gélatine ou du collodion : nous commencerons par la gélatine. Cette substance doit être choisie d'excellente qualité et parfaitement exempte de fer; on

Digitized by Google

peut lui substituer l'albumine. On brise la gélatine en petits fragments; on en prend 1 gramme, que l'on met dans une capsule de porcelaine avec 30 grammes d'eau distillée; on la laisse se gonfler par son imbibition pendant $\frac{1}{4}$ d'heure environ, puis on chauffe doucement au bain de sable, on écume la dissolution, et l'on y ajoute 15 gouttes d'une dissolution saturée d'iodure de potassium: on mêle parfaitement avec une petite spatule en verre; et l'on filtre sur un linge fin et serré. On y ajoute quelquefois 4 à 5 gouttes d'une solution d'iode dans une faible dissolution d'iodure de potassium.

On dispose la plaque de verre horizontalement sur le support à vis; elle doit être parfaitement nettoyée; on verse dessus une quantité convenable de la dissolution de gélatine : la plaque doit être légèrement chauffée à la lampe, pour que la dissolution de gélatine puisse couler et s'étendre également sur toute la surface au moyen d'une fine spatule de bois blanc très-unie. Pour un verre de la grandeur d'une demi-plaque, il faut y verser 10 à 12 centimètres cubes de la dissolution, et, lorsqu'elle est parfaitement étendue, incliner la plaque pour en faire écouler une partie de manière à ce qu'il n'en reste que 4 à 5 centimètres cubes : on la porte alors sur un plan horizontal pour qu'elle refroidisse et que la dissolution se solidifie, ce qui demande 12 à 15 minutes à la température moyenne, mais il faut d'autant plus de temps qu'il fait plus chaud; dans ce cas même il vaut mieux faire la dissolution de gélatine plus forte, et, au lieu d'en mettre 1 gramme, en prendre 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour les 30 grammes d'eau.

Lorsque la couche de gélatine est prise en gelée, on la pose sur la boîte à iode comme les plaques en argent; on la laisse ainsi pendant 4 à 5 minutes au plus, lorsque la température n'est pas élevée, dans l'été, il faut 2 ou 3 minutes au plus; il est préférable d'ioder peu que beaucoup, afin d'éviter les taches que ne manquerait pas de faire l'acide gallique, dont on se sert à la fin pour faire paraître l'image.

Quand la plaque est iodée, on la pose, la gélatine en dessous, en l'inclinant, sur une dissolution de nitrate d'argent composée de 10 de nitrate et de 100 d'eau distillée, si la dissolution de gélatine n'en contient que 1 gramme, et 6 de nitrate pour 100 d'eau, s'il y a 2 de gélatine : on incline doucement et progressivement la plaque, afin d'éviter les bulles d'air; pour cela, on applique une de ses extrémités contre la paroi de la cuvette; on soutient l'autre au moyen d'un crochet de verre, et l'on abaisse régulièrement et lentement la plaque jusqu'à ce que toute la surface soit humectée uniformément, sans avoir touché le fond; puis on la relève et la plonge entièrement

Digitized by Google

sous la dissolution en plaçant en dessus la portion gélatinée. On la laisse ainsi 10 à 12 secondes, puis on la retire et essuie parfaitement la partie non gélatinée. Cette opération doit se faire dans un endroit frais, pour que la gélatine ne se redissolve pas, et à l'abri de la lumière, pour ne pas altérer la couche sensible que l'on produit : la dissolution de nitrate d'argent doit même, pour plus de sûreté, être refroidie préalablement.

Il est plus commode, pour faire cette opération, de se servir d'un vase de verre très-profond et étroit (*fig.* 313) ABCD, dans lequel la plaque EFGH est entièrement immergée sous la dissolution; elle est placée de manière à ce que, la partie inférieure touchant une paroi, la partie supérieure repose sur la paroi opposée; on est certain que dans cette position la couche de gélatine ne repose sur rien et qu'elle ne peut être altérée:

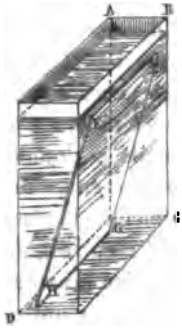


Fig. 313.

Quand on en retire la plaque, il faut également essuyer parfaitement le côté non gélatiné : on la pose ensuite dans son châssis, afin de la disposer dans la chambre obscure comme pour les papiers à épreuves négatives : au sortir de la chambre obscure on la place horizontalement sur le support; on verse dessus une dissolution composée de 5 décigrammes d'acide gallique dans 100 d'eau distillée, on laisse venir l'épreuve convenablement jusqu'à ce que les noirs soient assez intenses, puis on lave; et pour fixer l'épreuve, on la plonge dans la dissolution d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que l'on ait dissout tout l'iodure d'argent non altéré, qui donne à la gélatine un aspect laiteux. On lave alors, d'abord à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée; on laisse sécher la gélatine spontanément : l'épreuve est ainsi fixée, et ne craint plus l'action de la lumière.

Pour obtenir avec cette épreuve une image positive, on la pose sur papier à épreuve positive comme dans l'autre procédé, et l'on opère de la même manière.

Pour fixer l'image, en dissolvant l'iodure d'argent, on peut employer le cyanure de potassium de préférence à l'hyposulfite; son action est plus régulière et plus sûre.

La préparation des plaques de verre au moyen du collodion se fait à peu près de la même manière qu'avec la gélatine. Le collodion est une substance que l'on retire du coton-poudre ou pyroxyle, en le traitant par l'éther mêlé de 40 pour 100 de son poids d'alcool : on

Digitized by Google

ajoute à cette dissolution une certaine quantité d'iodure d'ammonium ou de potassium, dont la proportion est les $\frac{2}{3}$ du poids du collodion dissous : cette préparation, lorsqu'elle a été traitée par le nitrate d'argent, dissous dans l'eau additionnée d'acide acétique cristallisable, doit être employée humide ; car, si on le laisse sécher avant de l'employer, le précipité d'iodure d'argent se trouve, non pas étendu comme un vernis, mais disséminé en grains pulvérulents sphériques; les effets produits par l'action de la lumière sont alors extrêmement lents à se produire, et les teintes ne sont pas fondues comme dans le cas où le dépôt forme une sorte de vernis sans solution de continuité : l'emploi de plaques humides présente des inconvénients, en ce qu'il faut les préparer au moment de s'en servir, sans les laisser sécher, parce qu'en les humectant après la dessiccation, cette humidité surajoutée ne change aucunement la disposition en poussière isolée, une fois qu'elle est produite.

MM. E. Robiquet et Jules Dubosc ont obvié à cet inconvénient en ajoutant à la dissolution de collodion ioduré un vernis à l'ambre réunissant toutes les parties d'iodure d'argent; ils ont essayé plusieurs vernis, qui tous ont donné des résultats satisfaisants. Nous citerons seulement celui qui leur a plus complétement réussi, et leur mode de préparation des plaques. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLIII, p. 1195.)

VERNIS A L'AMBRE.

Ambre jaune porphyrisé.	40	grammes.
Chloroforme	150	—
Éther.	150	—

La dissolution est filtrée sur un filtre de papier.

PRÉPARATION DU COLLODION.

Éther.	200	grammes.
Alcool.	80	—
Coton poudre.	6	—
Iodure d'ammonium	4	—
Vernis à l'ambre.	25	—

On mêle ces substances dans un flacon bouchant à l'émeri; on facilite la dissolution en agitant de temps en temps jusqu'à ce qu'elle soit achevée; on laisse reposer pendant 3 ou 4 heures, on décante et

Digitized by Google

filtre sur du coton cardé : toutes les substances que l'on emploie doivent être parfaitement pures.

Cette préparation est étendue à la manière ordinaire sur la glace; on la rend sensible en la plongeant dans une dissolution composée de :

Eau distillée.	100
Nitrate d'argent.	10
Acide acétique cristallisable.	10

Après l'avoir retirée du bain, on la lave à l'eau distillée, puis on laisse sécher spontanément. Les plaques préparées ainsi peuvent être conservées un moisavant de s'en servir, sans qu'elles aient rien perdu de leur sensibilité. Lorsque l'on a fait agir la lumière, il ne faut pas attendre plus de 24 heures pour faire paraître l'image; si l'on attendait plus de 48 heures, l'image serait mêlée, et d'autant plus qu'on aurait attendu davantage. Il faut donc le plus tôt possible plonger la plaque sur laquelle on a opéré, dans un bain composé de :

Nitrate d'argent.	2
Eau distillée.	100

On laisse sécher pendant quelques minutes; puis on soumet à l'action réductive des acides gallique ou pyrogallique par les moyens ordinaires. L'emploi du collodion sec a l'inconvénient de demander plus de temps d'exposition pour faire une épreuve que lorsqu'on se sert de collodion humide; et, s'il est excellent pour prendre des vues de monuments, statues, ou paysages, il est trop lent pour que l'on puisse faire des portraits. On peut le rendre aussi sensible que le collodion humide en plongeant la plaque, au moment de s'en servir, dans une dissolution contenant 5 pour 100 de nitrate d'argent que l'on acidule au moyen de quelques gouttes d'acide acétique : la plaque retirée de ce bain se comporte comme le collodion humide.

Cette préparation peut servir à tirer de même des épreuves positives sur verre, au moyen de quelques précautions. Lorsqu'on a fixé l'image négative par les procédés ordinaires, et qu'on a lavé convenablement la plaque à l'eau distillée, on la sèche en la chauffant doucement à la lampe à l'alcool, on la laisse refroidir et l'on met dessus une couche de vernis à l'ambre; on la laisse sécher spontanément dans un endroit sec pendant 4 jours : on enlève alors au moyen d'un petit tampon d'ouate la poussière d'argent réduit

Digitized by Google

qui se trouve au-dessus du vernis, en passant très-légèrement ce tampon : on applique alors une couche d'un autre vernis composé de 1 partie de copal tendre et 10 de benzine rectifiée; ce vernis est limpide, incolore, et offre en outre l'avantage de ne pas brunir à l'air.

M. Moitessier obtient des épreuves positives sur verre au moyen d'une plaque négative, également sur verre, qu'il adapte au volet d'une pièce obscure et placé de manière à ce que cette épreuve soit parfaitement éclairée par le soleil; on place la glace préparée au collodion sensibilisé dans la chambre obscure, après l'avoir disposée exactement au foyer : il obtient ainsi des épreuves d'une grande finesse, qui peuvent être de dimensions plus grandes ou plus petites que l'épreuve négative à volonté : on peut ensuite transporter ces épreuves sur papier sans les altérer : en les laissant sur verre, elles sont très-belles par transparence; elles offrent par réflexion une teinte grise désagréable que l'on peut détruire en versant sur l'image une dissolution de protochlorure de mercure (bichlorure de la plupart des chimistes) : l'image devient noire, puis blanche; on la traite alors par l'hyposulfite de soude ou le cyanure de potassium; on lave et sèche. On applique ensuite une couche de blanc qui sert de fond à l'épeuve; pour l'appliquer, on le délaye dans un mélange de vernis de copal et de benzine; elle le répartit en couche unie qui sèche rapidement : l'épreuve est alors d'un bel effet, mais elle paraît encore mieux en la transportant sur papier. Cette opération se fait avec la plus grande facilité en collant une feuille de papier blanc sur le vernis; on laisse sécher, et, en arrachant, le collodion se détache de la glace avec la plus grande facilité; l'image paraît avec un grand éclat, le collodion formant un vernis parfait qui ressemble à une couche de gélatine. (*Comptes rendus de l'Académie*, t. XL., p. 120.)

Plusieurs substances, entre autres quelques matières résineuses ou bitumineuses, sont sensiblement altérées par la lumière, et perdent ainsi plus ou moins complétement leurs propriétés essentielles. On s'est servi de cette propriété pour essayer de produire des gravures sur métaux, sur pierre; M. Niepce de Saint-Victor principalement a obtenu de cette manière des résultats remarquables. Le bitume de Judée paraît être la substance la plus impressionnable; mais ses propriétés varient comme sa qualité : ce bitume, ainsi que toutes les substances analogues, n'est pas un composé défini simple, mais un mélange, en proportions variables, de plusieurs principes immédiats qu'il est très-difficile de séparer les uns des autres; ce n'est

Digitized by Google

que par les caractères empiriques que l'on peut distinguer ceux qui sont sensibles de ceux qui ne le sont pas. M. Niepce, qui les a tous essayés, a publié le tableau suivant des caractères les plus sensibles et de celui qui l'est le moins :

Le plus sensible.	*Le moins sensible.*
Noir-rougeâtre.	Noir rouge-jaunâtre.
Cassure conchoïde; très-luisant, très-sec.	Cassure mate, terne, résineux, légèrement poisseux.
Poudre brun-rouge.	Poudre brun-jaune.
Odeur d'asphalte.	Très-forte odeur d'asphalte et un peu de résine.
Densité 1,11.	Densité 1,10.
Fusible entre + 170 et 175 degrés.	Fusible à + 90 degrés.
A la distillation ne donne presque pas de matière huileuse.	A la distillation donne plus de la moitié de son poids d'une huile claire tachant le papier.
Soluble en entier dans la benzine.	Soluble en entier dans la benzine.
Lentement soluble dans l'essence de térébenthine; après une heure, le liquide est encore incolore.	Soluble en entier dans l'essence de térébenthine, qu'il colore immédiatement en brun.
Cette variété est rare dans le commerce, et toujours en petits morceaux.	Cette variété est plus abondante, et généralement en gros morceaux.

Entre ces deux variétés, qui sont les extrêmes, il y a des variétés intermédiaires dont la qualité pourra être appréciée d'après le plus ou moins de rapport qu'elles auront avec l'une ou l'autre des deux qui viennent d'être décrites.

M. Niepce choisit le plus sensible pour la gravure héliographique sur acier, le moins sensible pour la gravure sur pierre. Le vernis est d'ailleurs toujours fait dans les mêmes proportions :

Bitume.	4
Benzine.	80
Essence de citron.	10

Nous ne pouvons qu'indiquer la manière de procéder à ces diverses opérations, renvoyant pour les détails au Traité de gravure héliographique de M. Niepce, qui se trouve chez M. Victor Masson.

La dissolution du bitume peut se faire dans l'essence de lavande seulement pour la gravure sur cuivre ou sur étain : on l'étend au moyen d'un tampon, puis, lorsque ce vernis est solidifié, on applique dessus le dessin ou la gravure dont on veut faire une planche, on recouvre d'un verre ; on comprime dans un châssis, et l'on expose à l'action du soleil pendant 1 ou 2 heures, selon sa force : la lumière n'agit

Digitized by Google

complétement que sur les parties blanches du modèle, et plus ou moins fortement sur celles qui sont de teintes intermédiaires; dans les parties correspondant aux noires il n'y a pas d'altération du bitume; lorsque l'on retire la planche du châssis, on la traite par un mélange d'huile de pétrole et de benzine, qui enlève le bitume non altéré, et laisse le reste, qui a perdu la propriété de pouvoir se dissoudre : le métal est donc mis complétement à nu dans les parties qui correspondent aux noirs, et partiellement dans les teintes intermédiaires. On entraîne le vernis et son dissolvant en versant de l'eau sur la plaque; on sèche, puis on traite par l'eau-forte comme dans le procédé ordinaire.

Pour opérer sur l'acier, M. Niepce commence par le dégraisser en le frottant avec de la craie purifiée de toute partie sableuse par lévigation; il lave, et verse ensuite sur la surface que l'on veut graver de l'eau contenant $\frac{1}{20}$ d'acide chlorhydrique pour la décaper; il lave ensuite et sèche, pour mettre le vernis que nous avons indiqué. On l'applique facilement avec un rouleau couvert d'une peau, à une douce chaleur; puis on opère comme pour le cuivre ou l'étain en recouvrant d'une épreuve positive sur verre albuminé ou sur papier ciré; l'exposition au soleil dure peu de temps; quand il est vif, $\frac{1}{4}$ d'heure suffit. Il faut éviter avec soin de trop prolonger l'action : après avoir démonté le châssis dans l'obscurité, on enlève le vernis au moyen d'un mélange de 3 parties d'huile de naphte rectifiée et 1 de benzine : on arrête promptement l'action en faisant couler une nappe d'eau sur la plaque. On peut alors attaquer l'acier avec un mélange de :

Acide nitrique.	1
Eau.	8
Alcool.	2

On ne laisse agir que fort peu de temps; on lave et on sèche avec soin. M. Lemaître, qui a contribué à ces travaux, achève de creuser les traits en suivant le procédé pratiqué pour l'aqua-tinta : on répand sur la plaque un nuage de résine en poudre, au moyen d'un soufflet; on chauffe légèrement la plaque, qui est alors recouverte d'un grené de résine; cette résine diminue l'action du second mordant, qui n'est composé que d'acide nitrique et d'eau. On peut obtenir de cette manière un grand nombre de bonnes épreuves.

M. Niepce a modifié ce procédé : il commence par verser sur la plaque nettoyée de l'eau saturée d'iode à + 15°, elle ne doit être que

Digitized by Google

jaune d'or ; au bout de 10 minutes on fait écouler cette eau pour la renouveler ; on la renouvelle encore une fois. Cette liqueur agit lentement et jamais très-profondément, et l'on doit remplacer la dernière eau iodée par de l'eau légèrement acidulée par l'acide nitrique.

M. Niepce a fait une heureuse application de ce procédé pour graver sur marbre calcaire et sur pierre lithographique ; mais il faut que la pierre soit d'un grain très-fin et très-dure. Le vernis doit, en outre, être fait avec le bitume le moins sensible.

FIN DU TROISIÈME VOLUME.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TROISIÈME VOLUME.

	Pages.
Manganèse	1
Protoxyde de manganèse	3
Oxyde rouge de manganèse	4
Sesquioxyde de manganèse	5
Bioxyde de manganèse	id.
Essais des oxydes de manganèse	7
Acide manganique	9
Acide permanganique	11
Sels de protoxyde	12
Sels de sesquioxyde	13
Protochlorure de manganèse	14
Sesquichlorure de manganèse	id.
Acide perchloromanganique	id.
Sulfure de manganèse	15
Sulfate de protoxyde de manganèse	id.
Sulfate de sesquioxyde de manganèse	16
Hyposulfate de manganèse	id.
Carbonate de manganèse	id.
Phosphate de manganèse	17
Fer	id.
Protoxyde de fer	22
Sesquioxyde de fer	23
Oxyde salin de fer	25
Acide ferrique	27
Caractères des sels de protoxyde de fer	28
Caractères des sels de sesquioxyde de fer	29
Nitrure de fer	30
Nitrate de protoxyde de fer	id.
Nitrate de sesquioxyde de fer	31
Protobromure de fer	32
Sesquichlorure de fer	33
Chlorates de fer	35
Protochlorure de fer	id.
Sesquibromure de fer	36
Bromate de fer	id.
Protoiodure de fer	id.
Sesquiiodure de fer	38
Iodate de fer	id.
Protofluorure de fer	39
Sesquifluorure de fer	id.
Protosulfure de fer	40
Sesquisulfure de fer	42
Bisulfure de fer	id.
Pyrite magnétique	44
Persulfure de fer	id.
Sulfate de protoyde de fer	45
Sulfate de sesquioxyde de fer	48
Alun de fer	49
Hyposulfate de protoxyde de fer	50
Hyposulfate de sesquioxyde de fer	51
Sulfite de protoxyde de fer	id.
Sulfite de sesquioxyde de fer	id.
Hyposulfite de protoxyde de fer	id.
Carbonate de protoxyde de fer	52
Carbonate de sesquioxyde de fer	54
Borates de fer	id.
Silicates de fer	id.
Phosphate de protoxyde de fer	55
Phosphate de sesquioxyde de fer	id.
Arseniates de fer	56
Arsenites de fer	id.
Protocyanure de fer	57
Sesquicyanure de fer	58
Acide ferrocyanhydrique	59
Acide ferricyanhydrique	61
Ferrocyanures	id.
Caractères des ferrocyanures	62
Ferrocyanure de potassium	63
Ferrocyanure de sodium	67
Ferrocyanure d'ammonium	id.
Ferricyanure de potassium	68

Digitized by Google

Pages.

Réactions des ferrocyanures sur les sels..... 70
Bleu de Prusse..... id.
Cyanure salin de fer de couleur verte..... 73
Zinc..... 74
Sous-oxyde de zinc..... 77
Protoxyde de zinc..... id.
Fabrication du blanc de zinc... 80
Caractères des sels de zinc..... 84
Nitrate de zinc..... id.
Chlorure de zinc..... 85
Chlorate de zinc..... 87
Perchlorate de zinc..... id.
Bromure de zinc..... 88
Iodure de zinc..... id.
Sulfure de zinc..... id.
Sulfate de zinc..... 89
Hyposulfate de zinc..... 90
Sulfite de zinc..... id.
Hyposulfite de zinc..... id.
Séléniure de zinc..... id.
Séléniate de zinc..... 91
Sélénite de zinc..... id.
Carbonate de zinc..... id.
Cyanure de zinc..... 92
Silicate de zinc..... id.
Borate de zinc..... 93
Phosphate de zinc..... id.
Arseniates de zinc..... id.
Aluminate de zinc..... id.
Alliages de zinc..... 94
Nickel..... id.
Protoxyde de nickel..... 97
Sesquioxyde de nickel..... 98
Caractères des sels de nickel... id.
Nitrate de nickel..... 99
Chlorure de nickel..... id.
Chlorate de nickel..... 100
Bromure de nickel..... id.
Iodure de nickel..... 101
Fluorure de nickel..... id.
Sulfure de nickel..... 102
Sous-sulfure de nickel..... id.
Sulfate de nickel..... 103

Pages.

Sulfite de nickel..... 104
Hyposulfate de nickel..... id.
Hyposulfite de nickel..... id.
Séléniure de nickel..... 105
Séléniate de nickel..... id.
Sélénite de nickel..... id.
Carbonate de nickel..... 106
Cyanure de nickel..... id.
Silicate de nickel..... id.
Phosphure de nickel..... 107
Phosphate de nickel..... id.
Phosphite de nickel..... id.
Hypophosphite de nickel..... 108
Arseniure de nickel..... id.
Arseniate de nickel..... id.
Arsenite de nickel..... 109
Alliages de nickel..... id.
Cobalt..... id.
Protoxyde de cobalt..... 113
Sesquioxyde de cobalt..... 115
Caractères des sels de cobalt.... 116
Nitrate de cobalt..... 117
Chlorure de cobalt..... id.
Sesquichlorure de cobalt..... 118
Chlorate de cobalt..... 119
Bromure de cobalt..... id.
Bromate de cobalt..... id.
Iodure de cobalt..... 120
Iodate de cobalt..... id.
Fluorure de cobalt..... id.
Protosulfure de cobalt..... id.
Sesquisulfure de cobalt..... 121
Bisulfure de cobalt..... 122
Sulfate de cobalt..... id.
Sulfite de cobalt..... 123
Hyposulfate de cobalt..... 124
Hyposulfite de cobalt..... id.
Sélénite de cobalt..... id.
Carbonate de cobalt..... id.
Carbonate de cobalt et d'ammoniaque..... 125
Borate de cobalt..... 126
Phosphure de cobalt..... id.
Phosphate de cobalt..... 127
Phosphite de cobalt..... id.

Digitized by Google

Pages.
Hypophosphite de cobalt..... 128
Arseniure de cobalt..... id.
Arseniate de cobalt..... 129
Arsénite de cobalt..... 130
Alliages de cobalt..... 131
Analyse des minerais de cobalt. id.
Chrome..... 133
Protoxyde de chrome..... 134
Sesquioxyde de chrome..... id.
Acide chromique..... 138
Acide perchromique..... 140
Caractères des sels de chrome... id.
Nitrure de chrome..... 142
Nitrate de chrome..... id.
Protochlorure de chrome..... id.
Sesquichlorure de chrome..... 143
Bichlorure de chrome..... 145
Perchlorure de chrome..... 146
Chromate de perchlorure de chrome..... id.
Sesquibromure de chrome..... 147
Sesquiiodure de chrome..... id.
Chromate de periodure de chrome..... 148
Iodate de chrome..... id.
Sesquifluorure de chrome..... id.
Bifluorure de chrome..... id.
Acide fluochromique..... 149
Fluosiliciure de chrome..... id.
Sulfure de chrome..... id.
Sulfate de chrome..... 150
Alun de chrome..... 152
Sulfite de chrome..... 153
Hyposulfate de chrome..... 154
Carbonate de chrome..... id.
Borate de chrome..... id.
Phosphate de chrome..... id.
Chromates..... 155
Chromate de potasse..... 156
Bichromate de potasse..... 157
Trichromate de potasse..... 159
Chromate de soude..... id.
Chromate de chaux..... id.
Analyse des combinaisons de chrome..... 160

Pages.
Vanadium..... 161
Protoxyde de vanadium..... 162
Bioxyde de vanadium..... 163
Acide vanadique..... 164
Caractères des sels de vanadium. id.
Vanadites..... 165
Vanadates..... 166
Nitrate de vanadium..... id.
Chlorure de vanadium..... id.
Perchlorure de vanadium..... 167
Cadmium..... 168
Oxyde de cadmium..... 169
Sous-oxyde de cadmium..... 170
Caractères des sels de cadmium. id.
Nitrate de cadmium..... 171
Chlorure de cadmium..... id.
Sulfure de cadmium..... id.
Sulfate de cadmium..... 172
Alliages de cadmium..... id.
Séparation du cadmium des métaux précédents..... id.
Extraction du cadmium..... id.
Étain..... 173
Protoxyde d'étain..... 176
Bioxyde d'étain..... 177
Sesquioxyde d'étain..... 179
Caractères des sels d'étain..... 180
Nitrate de protoxyde d'étain... 181
Nitrate de bioxyde d'étain..... id.
Protochlorure d'étain..... id.
Bichlorure d'étain..... 182
Sesquichlorure d'étain..... 184
Bromure d'étain..... id.
Iodure d'étain..... 185
Fluorures d'étain..... id.
Protosulfure d'étain..... id.
Bisulfure d'étain..... 186
Sesquisulfure d'étain..... 188
Sulfate d'étain..... id.
Séparation de l'étain des métaux précédents..... id.
Uranium..... 189
Protoxyde d'uranium..... 190
Sesquioxyde d'uranium..... 191
Oxyde salin d'uranium..... 192

Digitized by Google

	Pages.
Caractères des sels d'uranium..	194
Nitrate de sesquioxyde d'uranium	195
Protochlorure d'uranium	id.
Oxychlorure d'uranium ou chlorure d'uranyle	196
Protosulfure d'uranium	197
Phosphates d'uranium	id.
Séparation de l'uranium des métaux précédents	198
Antimoine	id.
Oxyde d'antimoine	201
Acide antimonique	203
Oxyde salin d'antimoine	204
Hydrogène antimonié	205
Caractères des sels d'antimoine.	206
Nitrate d'antimoine	id.
Sesquichlorure d'antimoine	207
Perchlorure d'antimoine	208
Bromure d'antimoine	209
Iodure d'antimoine	210
Fluorure d'antimoine	id.
Silicofluorure d'antimoine	id.
Sulfure d'antimoine	id.
Persulfure d'antimoine	214
Sulfates d'antimoine	215
Alliages d'antimoine	id.
Séparation de l'antimoine des métaux précédents	216
Tungstène	218
Oxyde de tungstène	219
Acide tungstique	220
Oxyde intermédiaire	221
Caractères des sels de tungstène..	id.
Chlorure de tungstène	222
Oxychlorure de tungstène	223
Fluorure de tungstène	id.
Sulfures de tungstène	id.
Persulfure de tungstène	224
Séparation du tungstène des métaux précédents	id.
Titane	225
Combinaisons du titane avec l'oxygène	227
Acide titanique	228
Caractères des combinaisons de titane	229
Sesquichlorure de titane	230
Bichlorure de titane	231
Fluorure de titane	233
Sulfure de titane	id.
Sulfate de titane	234
Séparation du titane des métaux précédents	id.
Molybdène	id.
Protoxyde de molybdène	235
Bioxyde de molybdène	236
Acide molybdique	238
Molybdates	240
Nitrates de molybdène	id.
Chlorures de molybdène	241
Fluorures de molybdène	242
Sulfures de molybdène	id.
Sulfates de molybdène	243
Tantale ou colombium	id.
Oxyde de tantale	245
Acide tantalique	id.
Chlorure de tantale	247
Fluorure de tantale	248
Sulfure de tantale	id.
Bismuth	249
Oxyde de bismuth	252
Acide bismuthique	id.
Caractères des sels de bismuth..	254
Nitrate de bismuth	id.
Chlorure de bismuth	255
Chlorate de bismuth	256
Bromure de bismuth	id.
Iodure de bismuth	id.
Sulfure de bismuth	257
Sulfates de bismuth	id.
Séléniure de bismuth	258
Tellurure de bismuth	id.
Carbonate de bismuth	259
Phosphate de bismuth	id.
Séparation du bismuth des métaux précédents	id.
Plomb	260
Sous-oxyde de plomb	261
Protoxyde de plomb	262

Digitized by Google

	Pages.
Bioxyde de plomb	265
Minium	267
Fabrication du massicot et du minium	268
Caractères des sels de plomb	270
Nitrate de plomb	271
Nitrites de plomb	272
Chlorure de plomb	274
Perchlorate de plomb	276
Chlorate de plomb	*id.*
Chlorite de plomb	277
Hypochlorite de plomb	*id.*
Bromure de plomb	*id.*
Bromate de plomb	278
Iodure de plomb	*id.*
Fluorure de plomb	279
Chlorofluorure de plomb	*id.*
Sulfure de plomb	280
Chlorosulfure de plomb	281
Sulfate de plomb	282
Sulfite de plomb	283
Hyposulfate de plomb	284
Hyposulfite de plomb	*id.*
Séléniure de plomb	*id.*
Séléniate de plomb	285
Sélénite de plomb	*id.*
Tellurure de plomb	*id.*
Tellurates de plomb	*id.*
Carbonate de plomb	286
Céruse	*id.*
Borate de plomb	295
Phosphate de plomb	*id.*
Phosphite de plomb	*id.*
Hypophosphite de plomb	296
Arséniate de plomb	*id.*
Chloroarséniate de plomb	*id.*
Cyanure de plomb	*id.*
Ferrocyanure de plomb	297
Ferricyanure de plomb	*id.*
Sulfocyanure de plomb	*id.*
Aluminate de plomb	298
Chromate de plomb	*id.*
Chromate de plomb bibasique	299
Stannate de plomb	301
Antimoniate de plomb	302
Vanadate de plomb	302
Molybdate de plomb	303
Tungstate de plomb	304
Alliages de plomb	*id.*
Alliages de plomb et de zinc	*id.*
Alliages de plomb et d'étain	*id.*
Alliage de plomb et d'antimoine	305
Alliage de plomb, étain et bismuth	*id.*
Séparation du plomb des métaux précédents	306
Cuivre	307
Sous-oxyde de cuivre	309
Protoxyde de cuivre	310
Bioxyde de cuivre	312
Acide cuivrique	313
Caractères des sels de cuivre	*id.*
Nitrure de cuivre	314
Nitrate de cuivre	315
Sous-chlorure de cuivre	316
Protochlorure de cuivre	*id.*
Oxychlorure de cuivre	317
Chlorate de cuivre	318
Perchlorate de cuivre	319
Sous-bromure de cuivre	*id.*
Bromure de cuivre	*id.*
Bromate de cuivre	*id.*
Sous-iodure de cuivre	320
Iodure de cuivre	*id.*
Sous-fluorure de cuivre	*id.*
Fluorure de cuivre	312
Sous-sulfure de cuivre	322
Protosulfure de cuivre	323
Pyrites de cuivre	324
Sulfates de cuivre	326
Hyposulfate de cuivre	330
Sulfite de sous-oxyde de cuivre	*id.*
Hyposulfite de sous-oxyde de cuivre	331
Séléniure de cuivre	*id.*
Séléniate de cuivre	332
Sélénite de sous-oxyde de cuivre	*id.*
Sélénite de cuivre	*id.*
Carbonate de sous-oxyde de cuivre	333

Digitized by Google

Pages.

Carbonate de cuivre..... 333
Borate de cuivre..... 335
Silicates de cuivre..... id.
Phosphures de cuivre..... 336
Phosphates de cuivre..... id.
Phosphite de cuivre..... 337
Arseniure de cuivre..... id.
Arseniate de cuivre..... 339
Arsénite de cuivre..... 340
Sous-cyanure de cuivre..... id.
Cyanure de cuivre..... 341
Ferrocyanure de cuivre..... id.
Alliage de cuivre et d'aluminium. 342
Alliages de cuivre et de zinc.... id.
Maillechort..... 344
Alliages de cuivre et d'étain... 345
Alliages de cuivre et de plomb.. 347
Séparation du cuivre des métaux précédents..... 349
Mercure..... 350
Médicaments mercuriels..... 353
Sous-oxyde de mercure..... 355
Protoxyde de mercure..... id.
Caractères des sels de mercure. 357
Nitrure de mercure..... 358
Oxyde amido-mercurique..... 359
Nitrate de sous-oxyde de mercure. 360
Nitrate de sous-oxyde de mercure ammoniacal..... 361
Nitrates de protoxyde de mercure. id.
Nitrate de protoxyde ammoniacal..... 362
Sous-chlorure de mercure..... 363
Sous-chlorosulfure de mercure.. 367
Combinaisons de sous-chlorure de mercure avec le protochlorure d'étain..... id.
Protochlorure de mercure..... 368
Perchlorate de sous-oxyde de mercure..... 372
Perchlorate de protoxyde de mercure..... id.
Chlorate de sous-oxyde de mercure..... id.
Chlorate de protoxyde de mercure. 373

Pages.

Sous-bromure de mercure..... 373
Bromure de mercure..... id.
Bromate de sous-oxyde de mercure..... 374
Bromate de protoxyde de mercure..... id.
Sous-iodure de mercure..... id.
Iodure de mercure..... 375
Biodure de mercure..... 377
Oxyiodure de mercure..... id.
Iodates de mercure..... 378
Sous-sulfure de mercure..... 379
Protosulfure de mercure..... id.
Chlorosulfure de mercure..... 383
Sulfate de sous-oxyde de mercure. id.
Sulfate de protoxyde de mercure. 384
Hyposulfate de sous-oxyde de mercure..... 386
Séléniures de mercure..... id.
Sélénite de sous-oxyde de mercure..... 387
Sélénite de protoxyde de mercure..... id.
Carbonate de sous-oxyde de mercure..... id.
Carbonate de protoxyde de mercure..... id.
Phosphate de sous-oxyde de mercure..... 388
Phosphate de protoxyde de mercure..... id.
Arséniate de sous-oxyde de mercure..... id.
Biarséniate de sous-oxyde de mercure..... id.
Arséniate de protoxyde de mercure..... 389
Arsénite de sous-oxyde de mercure..... id.
Arsénite de protoxyde de mercure..... id.
Chromate de sous-oxyde de mercure..... id.
Chromate de protoxyde de mercure..... 390

Digitized by Google

Pages.
Protocyanure de mercure..... 390
Sous-sulfocyanure de mercure.. 392
Sulfocyanure de mercure..... id.
Fulminate de mercure..... id.
Amalgames..... 394
Étamage des glaces..... 395
Séparation du mercure des métaux précédents..... 396
Traitement chimique des affections résultant de l'influence du mercure..... 398
Argent..... 399
Sous-oxyde d'argent..... 402
Protoxyde d'argent..... 403
Bioxyde d'argent..... 404
Caractères des sels d'argent... id.
Amidure d'argent..... 405
Nitrate d'argent..... 406
Nitrite d'argent..... 410
Chlorure d'argent..... 411
Sous-chlorure d'argent..... 412
Perchlorate d'argent..... 413
Chlorate d'argent..... 414
Bromure d'argent..... id.
Bromate d'argent..... 415
Iodure d'argent..... id.
Periodates d'argent..... 416
Iodate d'argent..... 417
Fluorure d'argent..... id.
Sulfure d'argent..... id.
Sulfate d'argent..... 420
Sulfite d'argent..... 421
Hyposulfate d'argent..... id.
Hyposulfite d'argent..... id.
Séléniure d'argent..... 422
Séléniate d'argent..... 423
Sélénite d'argent..... id.
Tellurure d'argent..... 424
Tellurate d'argent..... id.
Tellurite d'argent..... id.
Carbure d'argent..... id.
Carbonate d'argent..... 425
Borate d'argent..... id.
Phosphure d'argent..... id.
Phosphates d'argent..... id.

Pages.
Arseniure d'argent..... 425
Arséniate d'argent..... 426
Arsénite d'argent..... id.
Chromates d'argent..... id.
Cyanure d'argent..... 427
Cyanate d'argent..... id.
Fulminate d'argent..... id.
Ferrocyanure d'argent..... 428
Ferricyanure d'argent..... id.
Sulfocyanure d'argent..... id.
Alliages d'argent..... id.
Coupellation..... 436
Essais d'argent par voie humide..... 441
Séparation de l'argent des métaux précédents..... 446
Or..... 447
Sous-oxyde d'or..... 451
Sesquioxyde d'or..... id.
Or fulminant..... 452
Caractère de combinaisons d'or. 453
Pourpre de Cassius..... 454
Sous-chlorure d'or..... 458
Sesquichlorure d'or..... id.
Sesquibromure d'or..... 461
Sous-iodure d'or..... id.
Sesquiiodure d'or..... 462
Sous-cyanure d'or..... id.
Sesquicyanure d'or..... 463
Sulfo-cyanure d'or..... 465
Aurosulfite de potasse..... id.
Sous-sulfure d'or..... id.
Sesquisulfure d'or..... id.
Tellurure d'or..... 466
Phosphure d'or..... 467
Arseniure d'or..... id.
Alliages d'or..... id.
Séparation de l'or des métaux précédents..... 468
Essai des alliages d'or..... 469
Essai au touchau..... 475
Platine..... 478
Protoxyde de platine..... 483
Bioxyde de platine..... 484
Caractères des sels de platine.. 485

Digitized by Google

	Pages.
Nitrate de protoxyde de platine.	486
Nitrate de bioxyde de platine...	487
Protochlorure de platine.....	id.
Bichlorure de platine.....	488
Chlorure de platine et de potassium.....	489
Chlorure de platine et de sodium.	490
Chlorure de platine et d'ammonium.....	id.
Bases ammoniaco-platiniques...	491
Bibromure de platine.....	492
Protoiodure de platine.....	493
Biiodure de platine.....	id.
Protosulfure de platine.....	494
Bisulfure de platine.....	id.
Sulfate de protoxyde de platine.	495
Sulfate de bioxyde de platine..	id.
Carbure de platine.....	496
Borure de platine.....	497
Siliciure de platine.....	id.
Phosphure de platine.....	id.
Arséniure de platine.....	id.
Protocyanure de platine.....	498
Platinocyanure de potassium...	499
Alliages de platine.....	501
Palladium.....	502
Sous-oxyde de palladium.....	504
Protoxyde de palladium.....	505
Bioxyde de palladium.....	id.
Caractères des sels de palladium.	506
Nitrate de palladium.....	507
Protochlorure de palladium....	id.
Bichlorure de palladium.....	509
Protobromure de palladium....	id.
Protoiodure de palladium.....	510
Fluorure de palladium.....	id.
Sulfate de protoxyde de palladium.....	511
Carbonate de protoxyde de palladium.....	id.
Protocyanure de palladium....	512
Bicyanure de palladium.....	id..
Sulfocyanure de palladium....	513
Séparation du palladium des métaux précédents.....	id.
Rhodium.....	513
Protoxyde de rhodium.....	514
Sesquioxyde de rhodium.....	id.
Caractères des sels de rhodium..	515
Nitrate de rhodium.....	516
Protochlorure de rhodium.....	id.
Sesquichlorure de rhodium....	id.
Sulfure de rhodium.....	518
Sulfate de rhodium.....	id.
Alliages de rhodium.....	520
Osmium.....	id.
Combinaisons de l'osmium avec l'oxygène.....	521
Protoxyde d'osmium.....	522
Sesquioxyde d'osmium.....	id.
Bioxyde d'osmium.....	523
Acide osmieux.....	524
Acide osmique.....	id.
Caractères des sels d'osmium...	526
Nitrates d'osmium.....	id.
Protochlorure d'osmium.....	527
Sesquichlorure d'osmium.....	id.
Bichlorure d'osmium.....	id.
Trichlorure d'osmium.....	528
Sulfures d'osmium.....	529
Sulfates d'osmium.....	530
Phosphure d'osmium.....	id.
Alliages d'osmium.	531
Iridium.....	id.
Protoxyde d'iridium..... ...	532
Sesquioxyde d'iridium.....	533
Bioxyde d'iridium.....	534
Peroxyde d'iridium.....	id.
Caractères des sels d'iridium...	535
Nitrate de protoxyde d'iridium.	id.
Protochlorure d'iridium.....	536
Sesquichlorure d'iridium.....	id.
Bichlorure d'iridium.....	537
Trichlorure d'iridium.....	538
Biiodure d'iridium.....	id.
Protosulfure d'iridium.....	539
Sesquisulfure d'iridium.....	id.
Sulfate de protoxyde d'iridium.	540
Sulfate de bioxyde d'iridium...	id.
Carbure d'iridium.....	541

Digitized by Google

	Pages.
Ruthénium	542
Sesquioxyde de ruthénium	543
Sesquichlorure de ruthénium	id.
Traitement de la mine de platine	544
Application des métaux les uns sur les autres	551
Cuivrure	561
Dorure	562
Dorure au trempé	id.
Dorure galvanique	566
Dorure au feu ou au mercure	568
Argenture	571
Platinage	575
Zingage	id.
Étamage	576
Plombage	578
Ferrage	578
Galvanoplastie	579
Préparation des moules	id.
Daguerréotypie et photographie	585
Photographie	591
Photographie par épreuves négatives sur papier	592
Préparation du papier à image négative	id.
Papier négatif	594
Papiers positifs	595
Épreuves positives	596
Épreuves négatives sur verre	id.
Vernis à l'ambre	599
Préparation du collodion	id.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

NE APR 20 1916

Digitized by Google

3 2044 07

Digitized by Google